



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 33 24 258.5  
22 Anmeldetag: 6. 7. 83  
43 Offenlegungstag: 12. 1. 84

DE 33 24 258 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
09.07.82 US 396637 09.07.82 US 396761  
09.07.82 US 396762

71 Anmelder:  
Colgate-Palmolive Co., 10022 New York, N.Y., US

74 Vertreter:  
Frhr. von Uexküll, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anw., 2000 Hamburg

72 Erfinder:  
Giordano, Sue Wilson, Trenton, N.J., US; Ciallella,  
Loretta Kathleen, Colonia, N.J., US; Wixon, Harold  
Eugene, New Brunswick, N.J., US

54 Nichtionogene Waschmittelzusammensetzung mit verbesserter Schmutzauswaschbarkeit

Vorliegende Erfindung betrifft teilchenförmige, nichtionogene synthetische organische Waschmittelzusammensetzungen, die zum Waschen synthetischer organischer Polymerfasern, z.B. Polyestern und Polyester-Baumwollmischungen, geeignet sind und diesen Stoffen Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften ("Soil-Release") verleihen, den Tragekomfort dieser Stoffe aufrechterhalten und die Dampfdurchlässigkeit dieser Stoffe nicht beeinträchtigen. Diese Waschmittelzusammensetzungen enthalten innerhalb bestimmter Mengenbereiche nichtionogene, synthetische organische Tenside, Builder oder Builermischungen für solche Tenside und ein Polymeres aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 15000 bis 50000, wobei das Polymere aus Polyethylenglycol und einem Polyoxyethylenglycol oder ähnlichen Substanzen mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 1000 bis 10000 hergestellt wird, und wobei das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2 : 1 bis 6 : 1 liegt. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung solcher Zusammensetzungen und Verfahren zum Waschen von Wäsche mit diesen Zusammensetzungen. (33 24 258)

DE 33 24 258 A 1

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY  
300 Park Avenue  
New York, N.Y. 10022,  
V.St.A.

Prio: 9. Juli 1982  
US Nr. 396 637  
396 761  
396 762

(19 758 sy/do)

Juli 1983

Nichtionogene Waschmittelzusammensetzung mit verbesserter

Schmutzauswaschbarkeit

Patentansprüche

1. Teilchenförmige nichtionogene Waschmittelzusammensetzung mit verbesserter Schmutzauswaschbarkeit ("Soil-Release") für synthetische organische Polymerfaserstoffe, gekennzeichnet durch  
5 bis 30 Gew.% synthetische organische nichtionogene Tenside,  
30 bis 80 Gew.% Builder für solche Tenside,  
1 bis 20 Gew.% Wasser und  
0,5 bis 20 Gew.% eines Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 15000 bis 50000, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 1000 bis 10000 aufweist und das Molverhältnis von

Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt.

2. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,2 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> und eine Teilchengröße im Bereich von 0,149 bis 2,00 mm aufweist, daß sie als nichtionogenes Tensid 10 bis 25 Gew.% eines Kondensationsproduktes aus einem niederen Alkylenoxid und einem höheren Fettalkohol, außerdem einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builder, 2 bis 15 Gew.% Wasser und 1 bis 10 Gew.% eines wasserdampfdurchlässigen Polymeren mit einem Molekulargewicht von etwa 19000 bis 43000 enthält, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 2500 bis 5000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 5:2 bis 5:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil bei wenigstens 20:1 liegt.
3. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,4 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> aufweist und daß sie als nichtionogenes synthetisches organisches Tensid ein Kondensationsprodukt aus Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol mit 10 bis 20 C-Atomen enthält, daß der Builder ausgewählt ist aus der Gruppe der wasserweichmachenden Zeolithe, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumnitrilotriacetat und/oder Natriumsilikat und daß sie 2 bis 5 Gew.% des Polymeren mit einem Molekularge-

wicht von etwa 19000 bis 25000 enthält, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 4000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylen-terephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 3:1 bis 4:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil im Bereich von 20:1 bis 30:1 liegt.

4. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,6 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> aufweist und als nichtionogenes Tensid ein Kondensationsprodukt aus einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol des höheren Fettalkohols enthält, der Feuchtigkeitsgehalt im Bereich von 4 bis 12 Gew.% liegt, als Builder eine Mischung aus 5 bis 15 Gew.% Natriumcarbonat, 15 bis 30 Gew.% Natriumbicarbonat und 20 bis 35 Gew.% hydratisiertem kristallinen Natriumalumosilikat, jeweils bezogen auf die Grundzusammensetzung des Waschmittels, enthält, und das eingesetzte Polymere ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 22000 aufweist, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von etwa 3400 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Polymeren etwa 3:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil etwa 22:1 beträgt.
5. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,6 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> aufweist und als nichtionogenes Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fett-

alkohols mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol des höheren Fettalkohols aufweist, der Feuchtigkeitsgehalt im Bereich von 2 bis 10 Gew.% liegt, als Builder eine Mischung aus 15 bis 35 Gew.% Natriumcarbonat, 20 bis 40 Gew.% Natriumbicarbonat und 3 bis 15 Gew.% Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis im Bereich von 1:2 bis 1:2,4 vorliegt und das Polymere ein Molekulargewicht von etwa 22000 aufweist, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von etwa 3400 besitzt und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in dem Polymeren etwa 3:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil etwa 22:1 beträgt.

6. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,6 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> aufweist und als nichtionogenes Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkohols mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol des höheren Fettalkohols sowie einen Feuchtigkeitsgehalt im Bereich von 4 bis 12 Gew.% enthält, als Builder eine Mischung aus 20 bis 35 Gew.% hydratisiertem kristallinen Natriumalumosilikat, 15 bis 40 Gew.% Natriumnitilotriacetat, 2 bis 10 Gew.% Natriumsilikat und 1 bis 10 Gew.% Natriumcarbonat, jeweils bezogen auf die Grundzusammensetzung, vorliegt und das Polymere ein Molekulargewicht von etwa 22000 besitzt, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von etwa 3400 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat-Ein-

heiten in dem Polymeren etwa 3:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil darin etwa 22:1 beträgt.

7. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,4 bis 0,7 g/cm<sup>3</sup> aufweist und als nichtionogenes Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkohols mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol des höheren Fettalkohols sowie einen Feuchtigkeitsgehalt im Bereich von 4 bis 12 Gew.% enthält, das als Builder eine Mischung aus 40 bis 75 Gew.% Natriumpolyphosphat und 5 bis 15 Gew.% Natriumsilikat, bezogen auf die Grundzusammensetzung, vorliegt und das Polymere ein Molekulargewicht von etwa 22000 aufweist, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von etwa 3400 besitzt und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in dem Polymeren etwa 3:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil etwa 22:1 beträgt.
  
8. Teilchenförmige nichtionogene Waschmittelzusammensetzung mit verbessertem Schmutzauswaschvermögen für synthetische organische Polymerfaserstoffe, gekennzeichnet durch
  - 5 bis 30 Gew.% synthetische organische nichtionogene Tenside,
  - 30 bis 80 Gew.% Builder für solche Tenside,
  - 1 bis 20 Gew.% Wasser und
  - 0,5 bis 20 Gew.% eines die Schmutzablösung fördernden Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat, das den mit der Waschmittelzusammensetzung gewaschenen Polymerfaserstoffen Schmutz-



Zeolithe, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumnitrilotriacetat und/oder Natriumsilikat und daß das die Schmutzablösung fördernde Polymere in einer Menge von 2 bis 5 Gew.% vorliegt, wobei das Polymere ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von etwa 15000 bis 50000 besitzt und das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 2500 bis 5000 besitzt und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in dem Polymeren im Bereich von 5:2 bis 5:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil bei wenigstens 15:1 liegt.

11. Verfahren zum Waschen von synthetischen organischen Polymerfaserstoffen und zur gleichzeitigen Ausrüstung dieser Polymerfaserstoffe mit die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Eigenschaften ("Soil-Release"-Eigenschaften), wodurch die Stoffe nach dem Trocknen ihre angenehme Tragbarkeit und ihre Wasserdampfdurchlässigkeit behalten, dadurch gekennzeichnet, daß die synthetischen Polymerfaserstoffe in einem Waschmaschinenbottich in wässrigem Medium gewaschen werden, wobei das wässrige Medium
  - 0,005 bis 0,15 Gew.% synthetische organische nichtionogene Tenside,
  - 0,03 bis 0,40 Gew.% Builder für solche Tenside und
  - 0,0005 bis 0,10 Gew.% eines die Schmutzablösung fördernden Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxymethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 15000 bis 50000 enthält, wobei das Polyoxymethylen des Polyoxymethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 10000



aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt.

12. Verfahren zur Herstellung einer die Schmutzauswaschbarkeit fördernden, teilchenförmigen, nichtionogenen Waschmittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst Teilchen eines Builders oder einer Mischung von Buildern für ein nichtionogenes Tensid hergestellt werden, ein im wesentlichen wasserfreies, die Schmutzauswaschbarkeit förderndes Polymeres aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat in dem im flüssigen Zustand befindlichen nichtionogenen Tensid gelöst und/oder dispergiert und die erhaltene Mischung aus flüssigem nichtionogenem Tensid und Polymerem auf die beweglichen Oberflächen der Builderteilchen aufgesprüht wird, wobei sich das nichtionogene Tensid und das Polymere über diese Teilchen verteilen.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymeres ein solches aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im Bereich von 8000 bis 60000 eingesetzt wird, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis 10000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Builderteilchen durch Mischen des Builders oder des Buildergemisches in einem wässrigen Medium und Sprühtrocknen der erhaltenen Mischung bei erhöhter Temperatur zu Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,149 bis 2,00 mm und mit einer Schüttdichte im Bereich von 0,2 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> hergestellt werden, als nichtionogenes synthetisches organisches Tensid ein Kondensationsprodukt aus einem niederen Alkylenoxid und einem höheren Fettalkohol und als Polymeres ein solches mit einem Molekulargewicht im Bereich von 19000 bis 43000 eingesetzt wird, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 2500 bis 5000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Polymeren im Bereich von 5:2 bis 5:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil bei wenigstens 15:1 liegt, daß das nichtionogene Tensid auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 70°C erwärmt wird, bei der es flüssig wird, das Polymere mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 5 Gew.% in dem erwärmten nichtionogenen Tensid gelöst und die Lösung auf die beweglichen Oberflächen der Builderteilchen aufgesprüht wird, während diese Teilchen in einer rotierenden Trommelvorrichtung rollieren, wodurch sie der Sprühlösung aus nichtionogenem Tensid und Polymerem immer neue Oberflächen darbieten.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein normalerweise festes nichtionogenes Tensid eingesetzt wird und der Anteil des in dem nichtionogenen Tensid gelösten Polymeren bei 5 bis 30 %, bezogen

auf die erhaltene Lösung, liegt, wobei die Temperatur dieser Lösung bei 45 bis 55°C liegt, während die Lösung auf die rollierenden Builderteilchen aufgesprüht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet daß man eine Seifenmischermischung und sprühgetrocknete Kügelchen mit einem Gehalt an Feuchtigkeit und Hilfsstoffen herstellt, wobei der Anteil des Builders in den sprühgetrockneten Kügelchen 60 bis 99 % und der Feuchtigkeitsgehalt der Kügelchen 1 bis 20 % beträgt, der Builder aus der Gruppe der wasserweichmachenden Zeolithe, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumnitrilotriacetat und/oder Natriumsilikat ausgewählt wird und die Lösung aus nichtionogenem Tensid und Polymerem, die auf die sprühgetrockneten Builderkügelchen aufgesprüht wird, so zusammengesetzt ist, daß die erhaltene Waschmittelzusammensetzung 5 bis 30 Gew.% nichtionogenes synthetisches organisches Tensid, 30 bis 80 Gew.% eines Builders oder eines Buildergemisches für diese Tenside, 1 bis 20 Gew.% Wasser und 0,5 bis 20 Gew.% des Polymeren aus Ethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung des Polymeren in dem nichtionogenen Tensid eingesetzt wird, die, bezogen auf die Gesamtlösung, 5 bis 20 % Polymeres enthält, und daß 15 bis 30 Teile dieser Lösung auf jeweils 85 bis 70 Teile der sprühgetrockneten Builderkügelchen gesprüht werden, wobei eine teilchenförmige Waschmittelzusammen-

setzung mit einem Gehalt von 10 bis 25 Gew.% des nichtionogenen Tensids, 30 bis 80 Gew.% eines Builders oder Buildergemisches, 2 bis 15 Gew.% Feuchtigkeit und 1 bis 10 Gew.% des Polymeren erhalten wird.

18. Eine zum Aufsprühen auf Builderteilchen geeignete flüssige Zusammensetzung für die Herstellung einer die Schmutzablösung fördernden teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an nichtionogenem Tensid und einem die Schmutzablösung fördernden Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat.
19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionogene Tensid ein unter Normalbedingungen festes Kondensationsprodukt aus einem höheren Fettalkohol und Ethylenoxid oder Ethylenglykol ist, das Polymere ein Molekulargewicht im Bereich von 8000 bis 60000 aufweist und in dem nichtionogenen Tensid gelöst ist, und daß der Feuchtigkeitsgehalt der Zusammensetzung nicht größer als 5 % ist.
20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionogene Tensid ein Kondensationsprodukt aus einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol höherem Fettalkohol ist, das Polymere ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 15000 bis 50000 und das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 10000 aufweist, das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten darin im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt, die Zusammensetzung

einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 0,5 % aufweist, bei einer Temperatur von 40 bis 70°C flüssig ist und 5 bis 30 Gew.% Polymeres enthält.

### Beschreibung

5 Vorliegende Erfindung betrifft eine teilchenförmige nicht-  
 ionogene Waschmittelzusammensetzung zum Waschen syntheti-  
 scher organischer Polymerfaserstoffe, wie z.B. Polyestern  
 und Polyester-Baumwoll-Mischungen, wobei den auf diese  
 Weise gewaschenen Stoffen schmutzablösende Eigenschaften  
 verliehen werden. Insbesondere betrifft die Erfindung  
 10 solche Zusammensetzungen, die einen besonderen Polymer-Typ  
 aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephtha-  
 lat enthalten, der nicht nur dem gewaschenen Material  
 schmutzablösende Eigenschaften verleiht, sondern auch  
 - anders als einige andere schmutzablösende Mittel -  
 die Eigenschaften des gewaschenen Materials nicht in  
 15 der Weise verändert, daß der Tragekomfort beträchtlich  
 die Wasserdampfdurchlässigkeit verhindert oder beträchtlich  
 behindert wird. Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammen-  
 setzungen sollen ferner die Rückverschmutzung des gewasche-  
 nen Materials weitgehend verhindern. Die Erfindung betrifft  
 20 ferner Verfahren zur Herstellung und zur Verwendung der  
 beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen.

25 Es sind bereits polymere Materialien mit sowohl hydrophilen  
 als auch lipophilen Eigenschaften bekannt, die auf Faser-  
 materialien angewandt werden können zur Förderung ihrer  
 Schmutzauswaschbarkeit. Von solchen Materialien wird  
 angenommen, daß sie eine Schicht auf den Fasern bilden,  
 wobei die Schmutzstoffe, wie beispielsweise ölige oder  
 30 fettige Substanzen, auf dieser Beschichtung nicht so  
 fest haften wie auf der Faser. So wird während des Waschens  
 von Wäsche jeglicher Schmutz von solchen Stoffen leichter  
 entfernt, die vorher mit einem die Schmutzablösung fördern-  
 den Polymeren behandelt worden sind. Ein solches Polymeres  
 35 kann zwar schon bei der Herstellung des Textilmaterials

oder der Bekleidungsartikel angewandt werden, eine solche Ausrüstung reicht jedoch in der Regel für die beabsichtigte Gebrauchsdauer nicht aus. Außerdem kann eine intensive Behandlung mit dem Polymeren zum Zeitpunkt der Herstellung  
 5 die Eigenschaften des Stoffes nachteilig beeinflussen, z.B. dadurch, daß eine solche Behandlung den Stoff weniger durchlässig für Feuchtigkeit werden läßt, wodurch das betreffende Kleidungsstück sich weniger angenehm tragen läßt. Außerdem können vergleichsweise kräftige Behandlungen  
 10 mit dem Polymeren den Griff des Gewebes nachteilig beeinflussen.

Die oben erwähnten Probleme können ganz oder weitgehend vermieden werden durch regelmäßige Anwendung kleinerer  
 15 Anteile eines die Schmutzablösung fördernden Polymeren während der Gebrauchsdauer eines Kleidungsstückes oder eines anderen Textilproduktes. Ein Weg, um dies zu erreichen, ist die Einarbeitung eines solchen Materials in eine Waschmittelzusammensetzung, mit der die Stoffe  
 20 regelmäßig gewaschen werden. Zumindest theoretisch wird so während des Waschvorganges das Polymere auf dem Faserstoff abgelagert, auf dem es während des Spülens und Trocknens zurückbleibt, so daß jeglicher Schmutz, der sich anschließend auf dem gewaschenen Stoff absetzt,  
 25 bei der nächsten Wäsche leichter entfernt wird. Obgleich dieses Konzept in der Theorie relativ einfach erscheint, ist es in der Praxis sehr schwierig, eine Waschmittelzusammensetzung zu formulieren, die ein die Schmutzablösung förderndes Polymeres umfaßt, so daß die Zusammensetzung die  
 30 gewünschten Wirkungen ergibt. So sollte die Zusammensetzung mit dem Tensid und dem Builder (und jedem weiteren vorhandenen Hilfsstoff) verträglich sein, sie sollte ferner ausreichend auf das Gewebe direkt aufziehen, also aus der verdünnten Waschlösung auf das Textilmaterial abgelagert  
 35 werden können, sie sollte die Dampfdurchlässigkeit oder den

Griff des Textilgewebes nicht nachteilig beeinflussen, dem Gewebe kein nachteiliges Aussehen verleihen und trotz wiederholten Waschens auf dem Gewebe keine unerwünschten Ablagerungen bilden. Von einem geeigneten Polymeren erwartet man daher eine spezielle Ausgewogenheit der Eigenschaften, so daß die Waschmittelzusammensetzung, die das Polymere eingearbeitet enthält, kommerziell annehmbar ist. Auch eine die Schmutzablösung fördernde Waschmittelzusammensetzung muß solche Eigenschaften aufweisen, damit beim Einbringen des Waschmittels in das Waschwasser keine zu beanstandenden Reaktionen mit den Ionen des Waschwassers und/oder gelösten Komponenten der Zusammensetzung auftreten, die das Polymere inaktivieren könnten.

Ein Weg zur Stabilisierung des die Schmutzablösung fördernden Mittels, so daß beim Lagern das Schmutzablösevermögen nicht übermäßig stark verloren geht, besteht darin, die Mittel von den Stoffen zu isolieren, die dazu neigen, mit ihnen zu reagieren. Es wurde festgestellt, daß verschiedene wasserlösliche Salze und Builderstoffe, die vorteilhaft in Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden, auf die Stabilität von die Schmutzablösung fördernden Copolymeren des Polyethylenterephthalats und Polyoxyethylen-terephthalats im Waschwasser nachteilig einwirken können. Eine solche Destabilisierung ist von größter Bedeutung, wenn die Buildersalze oder andere Bestandteile der Waschmittelzusammensetzung wasserlöslich sind und im wässrigen Medium alkalisch reagieren. Es wurde nämlich festgestellt, daß eine unerwünschte Hydrolyse oder andere nachteilige Reaktionen mit dem die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Polymeren bei pH-Werten von 8 und höher, z.B. im Bereich von 9 bis 11, auftreten, und der Abbau oder die Veränderung des Polymeren mit steigendem pH-Wert stärker wird, so daß das Polymere seine vorteilhaften, die Schmutzablösung



fördernden Eigenschaften verliert. Außerdem wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von anionischen Tensiden eine solche Destabilisierung fördern kann. Offensichtlich tritt im Waschwasser zwischen Buildersalzen und dem die  
5 Schmutzauswaschbarkeit fördernden Polymeren keine unerwünschte Reaktion ein, wenn Builder und Polymeres in einer nichtionogenen Waschmittelzusammensetzung vorliegen oder mit einem solchen Waschmittel zusammen verwendet werden. Zumindest wird dadurch nicht die schmutzablösende  
10 Wirkung des Polymeren behindert. Die Anwesenheit eines anionischen Tensids und/oder eines alkalischen Builders zusammen mit dem die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Polymeren (auch "Soil-Release"-Polymeres genannt, im folgenden kurz als SR-Polymeres bezeichnet) in einem  
15 flüssigen oder teilchenförmigen Produkt mit einem ausreichenden Feuchtigkeitsgehalt erleichtert die Hydrolyse des Polymeren und kann bei der Lagerung zum Verlust der Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften führen, insbesondere dann, wenn diese Lagerung bei hoher Temperatur und hoher  
20 Luftfeuchtigkeit stattfindet. Es ist daher wünschenswert, daß Waschmittelzusammensetzungen mit einem Gehalt an die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Polyestern, wie sie in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagen werden, nicht alkalisch, nahezu wasserfrei und nicht anionisch  
25 sind. In der Praxis ist jedoch in den Waschmittelzusammensetzungen normalerweise eine gewisse Feuchtigkeit enthalten, und viele wirksame Builder für solche Zusammensetzungen sind alkalisch. Es ist daher wichtig, bei Waschmittelzusammensetzungen mit alkalischen Buildern und mit einem  
30 Gehalt an Feuchtigkeit jede nachteilige Reaktion des SR-Polymeren mit alkalischem Material zu verhindern oder ausreichend einzuschränken.

Es wurde nun gefunden, daß mit Hilfe eines nachfolgend beschriebenen Verfahrens die Schmutzauswaschbarkeit fördernde Copolymere gleichmäßig über das teilchenförmige Waschmittelprodukt verteilt werden können, wobei das erhaltene

5 Produkt eine gute Fließfähigkeit aufweist und ein einheitliches Erscheinungsbild besitzt. Bei der Zugabe der Waschmittelzusammensetzung zum Waschwasser wird es leicht gelöst, und das Polymere wird schnell und gleichmäßig in dem Waschwasser verteilt. Für ein solches Verfahren ist nur

10 eine geringfügige Extraausrüstung erforderlich, und die zusätzlich notwendige Verarbeitungszeit ist minimal. Außerdem ist das Copolymere, obwohl es homogen in der Waschmittelzusammensetzung verteilt ist, größtenteils vor unerwünschten Reaktionen mit alkalischen Materialien geschützt, insbesondere, wenn der Feuchtigkeitsgehalt

15 des Polymeren und der Grundkugeln niedriger ist; das Polymere ist daher weniger einer Hydrolyse oder einer anderen nachteiligen Umsetzung unterworfen, durch die die schmutzauswaschbarkeitsfördernde Wirkung reduziert werden könnte.

20

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch eine teilchenförmige nichtionogene Waschmittelzusammensetzung mit verbesserter Schmutzauswaschbarkeit ("Soil-

25 Release") für synthetische organische Polymerfaserstoffe gelöst, die gekennzeichnet ist durch

5 bis 30 Gew.% synthetische organische nichtionogene Tenside,

30 bis 80 Gew.% Builder für solche Tenside,

30 1 bis 20 Gew.% Wasser und

0,5 bis 20 Gew.% eines Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 15000 bis 50000, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Moleku-

35 largewicht im Bereich von etwa 1000 bis 10000 aufweist und

das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxy-ethylenterephthalat- Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt.

5 Vorzugsweise besitzt die erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzung eine Schüttdichte im Bereich von 0,4 oder 0,5 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup>, sie kann aber auch bis auf einen Wert von 0,2 g/cm<sup>3</sup> herabgesetzt sein. Das nichtionogene Tensid ist ein Kondensationsprodukt aus einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid.  
10 Der Builder ist ausgewählt aus der Gruppe der wasserweichmachenden Zeolithe, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumnitri- lotriacetat und/oder Natriumsilikat. Das Polymere besitzt  
15 vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 19000 bis 25000, das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 4000; das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in dem Polymeren liegt im Bereich  
20 von 3:1 bis 4:1, das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil darin liegt im Bereich von 20:1 bis 30:1 und der prozentuale Anteil des Polymeren liegt im Bereich von 1 bis 10 %, besonders bevorzugt von 2 bis 5 %.

25 Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen werden vorzugsweise in einem Waschverfahren gemäß der Erfindung angewendet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß synthetische organische Polymerfaserstoffe in einem Waschmaschinenbottich in einem wässrigen Medium gewaschen werden,  
30 wobei das wässrige Medium 0,005 bis 0,15 Gew.% synthetisches organisches nichtionogenes Tensid, 0,03 bis 0,40 Gew.% Builder für solche Tenside und 0,0005 bis 0,10 Gew.% eines SR-Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Poly-  
35 oxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im

Bereich von etwa 15000 bis 50000 enthält, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 1000 bis 10000 aufweist und das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt. Bevorzugt wird das Verfahren so ausgeführt, daß man eine erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzung, wie oben beschrieben, zu dem Waschwasser in einem geeigneten Waschmaschinenbottich zufügt. Die Erfindung betrifft ferner eine teilchenförmige nichtionogene synthetische organische Waschmittelzusammensetzung zum Waschen synthetischer organischer Polymerfaserstoffe und zur gleichzeitigen Ausrüstung dieser Polymerfaserstoffe mit die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Eigenschaften, wobei diese erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzung gekennzeichnet ist durch einen Gehalt von 5 bis 30 Gew.% synthetischem organischem nichtionischem Tensid, 30 bis 80 Gew.% Builder für ein solches Tensid, 1 bis 20 Gew.% Wasser und 0,5 bis 20 Gew.%, d.h. einer Menge, die ausreicht, um den zu waschenden synthetischen organischen Polymerfaserstoffen ausreichende Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften zu verleihen, eines SR-Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat, wobei in der Waschmittelzusammensetzung das nichtionogene Tensid in absorbierenden Builderteilchen absorbiert vorliegt und das SR-Polymere nachträglich zu diesen Teilchen zugefügt worden ist.

Die beschriebenen erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen werden vorzugsweise so hergestellt, daß zunächst Teilchen eines Builders oder einer Mischung von Buildern für ein nichtionogenes Tensid hergestellt werden, ein im wesentlichen wasserfreies SR-Polymeres aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat in dem nichtionogenen Tensid im flüssigen Zustand gelöst und/oder

dispergiert wird und die erhaltene Mischung aus flüssigem nichtionogenem Tensid und Polymerem auf die beweglichen Oberflächen der Builderteilchen aufgesprüht wird, wobei sich das nichtionogene Tensid und das Polymere über diese Teilchen verteilen.

Es gibt zwar verschiedene geeignete nichtionogene Tenside mit zufriedenstellenden physikalischen Eigenschaften, darunter Kondensationsprodukte aus Ethylenoxid und Propylenoxid untereinander und mit hydroxylhaltigen Basen, wie z.B. Nonylphenol und Alkoholen vom Oxo-Typ; die besten Ergebnisse werden jedoch mit nichtionogenen Tensiden erreicht, die aus einem Kondensationsprodukt aus Ethylenoxid und höherem Fettalkohol bestehen. Diese Produkte werden daher ganz besonders bevorzugt. In solchen Produkten besitzt der höhere Fettalkohol 10 bis 20 C-Atome, vorzugsweise 12 bis 15 oder 16 C-Atome, und das nichtionogene Tensid enthält etwa 3 bis 20 oder 30, bevorzugt 6 bis 11 oder 12 Ethylenoxidgruppen pro Mol. Ganz besonders bevorzugt sind nichtionogene Tenside aus einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 15 oder 12 bis 14 C-Atomen und mit 6 oder 7 bis 11 Molen Ethylenoxid. Beispiele für solche Tenside sind Alfonic<sup>R</sup> 1214-60C (E.I. DuPont de Nemours, Inc.) und Neodole<sup>R</sup> 23-6.5 und 25-7 (Shell Chemical Company). Außer ihrer guten Reinigungskraft in bezug auf ölige und fettige Schmutzablagerungen auf zu waschenden Wäscheartikeln und einer ausgezeichneten Verträglichkeit mit den erfindungsgemäß vorgesehenen SR-Polymeren besitzen diese Produkte auch einen verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt, häufig im Bereich von etwa 40 oder 45 bis 65°C, z.B. von 45 bis 50°C, der also noch merklich über Raumtemperatur liegt, so daß diese Produkte auf die Grundkugeln in Form einer Flüssigkeit aufgesprüht werden können, die rasch nach ihrem Eindringen in die Kügelchen fest

wird. In manchen Fällen können nichtionogene Tenside mit so niedrigen Schmelzpunkten wie 30° oder 35°C eingesetzt werden, aber da solche Tenside flüssig werden könnten, wenn das Produkt in heißen Klimazonen gebraucht (und gelagert) wird, werden solche Tenside häufig vermieden.

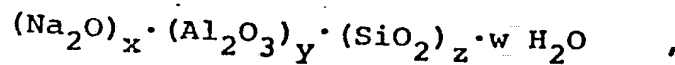
Die verschiedenen Builder und Builderkombinationen, die die Waschwirkung der nichtionogenen synthetischen organischen Tenside vervollständigen und solche Wirkungen verbessern sollen, umfassen sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche Builder. Die wasserlöslichen Builder, die vorzugsweise als Mischungen eingesetzt werden, können sowohl anorganische als auch organische Builder sein. Unter den anorganischen Buildern werden verschiedene Phosphate, vorzugsweise Polyphosphate wie Tripolyphosphate und Pyrophosphate, beispielsweise die Natriumtripolyphosphate, Natriumpyrophosphate, z.B. Pentanatriumtripolyphosphat, Tetranatriumpyrophosphat, ferner Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilikat sowie deren Mischungen bevorzugt eingesetzt. Anstelle einer Mischung aus Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat kann häufig Natriumsesquicarbonat treten. Das Natriumsilikat besitzt normalerweise ein Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  im Bereich von 1:1,6 bis 1:3, vorzugsweise von 1:2,0 bis 1:2,4 oder 1:2,8, z.B. 1:2,4. Von den wasserlöslichen anorganischen Buildersalzen werden gewöhnlich die Phosphate mit einem geringeren Anteil von Natriumsilikat eingesetzt, die Carbonate werden zusammen mit Bicarbonat und häufig mit einem geringeren Anteil an Natriumsilikat verwendet, und in seltenen Fällen wird das Silikat auch allein eingesetzt. Anstelle einzelner Polyphosphate werden manchmal auch Mischungen von Natriumpyrophosphat und Natriumtripolyphosphat in Verhältnissen im Bereich von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1,

angewandt. Während des Mischens und Sprühtrocknens können natürlich Änderungen in der chemischen Struktur der Phosphate auftreten, so daß sich das Endprodukt geringfügig unterscheiden kann von den Bestandteilen, mit denen der  
5 Mischer beschickt wurde.

Unter den wasserlöslichen organischen Buildern werden die Salze der Nitrilotriessigsäure, z.B. Trinatriumnitrilotriacetat (NTA), vorzugsweise in der Monohydratform,  
10 bevorzugt. Auch andere Nitrilotriacetate, z.B. Dinatriumnitrilotriacetat, sind geeignet. Die verschiedenen wasserlöslichen Buildersalze können in hydratisierter Form eingesetzt werden, was häufig bevorzugt wird. Andere wasserlösliche Buildersalze, die in den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden können, umfassen  
15 anorganische und organische Phosphate, Borate, z.B. Borax, Citrate, Gluconate, Ethylendiamin, Tetraacetate und Iminodiacetate. Vorzugsweise werden diese verschiedenen Buildersalze in Form ihrer Alkalimetallsalze, entweder der Natrium-  
20 trium- und/oder Kaliumsalze, eingesetzt, wobei die Natrium- und/oder Kaliumsalze normalerweise besonders bevorzugt werden. In einigen Fällen, in denen neutrale oder schwach saure Waschmittelzusammensetzungen hergestellt werden sollen, ist die Säureform der Builder, insbesondere der organischen Builder,  
25 bevorzugt; normalerweise sind die Buildersalze jedoch entweder neutral oder basisch, und gewöhnlich besitzt eine 1%ige wässrige Lösung der Waschmittelzusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 11,5, z.B. von 9 bis 10,5.

30 Auch unlösliche Builder, allgemein vom Zeolithtyp, können vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden, wobei hydratisiertes Zeolith A ganz besonders häufig angewandt wird. Aber auch die Zeolithe X und Y können eingesetzt werden, ebenso wie  
35

natürlich vorkommende Zeolithe und zeolithähnliche Materialien oder andere ionenaustauschende unlösliche Verbindungen, die als Builder wirken können. Von den verschiedenen Zeolithen A wird der Zeolith 4A bevorzugt eingesetzt. Solche Produkte sind dem Fachmann gut bekannt, und Verfahren zu ihrer Herstellung brauchen hier nicht beschrieben zu werden. Gewöhnlich lassen sich diese Verbindungen durch die Formel



charakterisieren, in der  $x = 1$ ,  $y = 0,8$  bis  $1,2$ , vorzugsweise etwa  $1$ ,  $z = 1,5$  bis  $3,5$ , vorzugsweise  $2$  bis  $3$  oder etwa  $2$ , und  $w = 0$  bis  $9$ , vorzugsweise  $2,5$  bis  $6$ .

Der Zeolithbuilder sollte ein einwertiger kationenaustauschender Zeolith sein, d.h. er sollte ein Alumosilikat eines einwertigen Kations, wie Natrium, Kalium, Lithium (wenn praktikabel) oder ein anderes Alkalimetall- oder Ammoniumion, sein. Das einwertige Kation des Zeolithmolekularsiebes ist bevorzugt ein Alkalimetallkation, insbesondere ein Natrium- oder Kaliumion, ganz besonders bevorzugt ein Natriumion. Sowohl die kristallinen als auch die amorphen Zeolithe können ausreichend schnell mit Calciumionen in hartem Wasser reagieren, so daß sie allein oder zusammen mit anderen wasserweichmachenden Verbindungen in der Waschmittelzusammensetzung das Wasser weichmachen, bevor nachteilige Reaktionen solcher Ionen mit anderen Bestandteilen der synthetischen organischen Waschmittelzusammensetzung auftreten. Die eingesetzten Zeolithe sind dadurch charakterisiert, daß sie eine hohe Austauschkapazität für Calciumionen besitzen,



die normalerweise bei etwa 200 bis 400 mg/Äquivalenten oder mehr der Calciumcarbonathärte pro g Alumosilikat liegt, vorzugsweise bei 250 bis 350 mg Äquivalenten/g, jeweils bezogen auf eine wasserfreie Zeolithbasis. Diese Zeolithe können die Härte im Waschwasser sehr rasch reduzieren, gewöhnlich innerhalb der ersten 30 Sek. bis 5 Minuten, nachdem sie zum Waschwasser zugefügt wurden, und sie erniedrigen die Härte des Wassers auf weniger als 1 mg  $\text{CaCO}_3$  pro Liter innerhalb dieser Zeit. Die hydratisierten Zeolithe weisen normalerweise einen Feuchtigkeitsgehalt im Bereich von 5 bis 30 Gew.% auf, vorzugsweise von etwa 15 bis 25 Gew.% und besonders bevorzugt von 17 bis 22 Gew.%, z.B. von 20 Gew.%. Die Zeolithe, mit denen ein Mischer zur Herstellung von Grundkugeln beschickt wird, sollen in feinzerteiltem Zustand vorliegen, wobei die äußersten Teilchendurchmesser bis zu 20  $\mu\text{m}$  betragen, z.B. 0,005 bis 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,01 bis 8  $\mu\text{m}$  mittlere Teilchengröße, z.B. 3 bis 7  $\mu\text{m}$ , falls kristallin und 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$ , z.B. 0,01 bis 0,05  $\mu\text{m}$ , falls amorph. Obwohl die äußersten Teilchengrößen viel geringer sind, liegt die Größe der Zeolithteilchen gewöhnlich im Bereich von 0,149 bis 0,037 mm, vorzugsweise bei 0,105 bis 0,044 mm, mit denen der Mischer zur Herstellung der Grundkugeln beschickt wird. Es ist häufig erwünscht, daß in den Grundkugeln die Zeolithe begleitet werden von geeigneten Buildersalzen, z.B. Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat. Natriumsilikat kann dazu neigen, mit Zeolithen zu agglomerieren, so daß ein Anteil in den mit Zeolith aufgebauten Grundkugeln auf bis zu 2 oder 3 % begrenzt sein kann; in anderen Fällen wird es ganz weggelassen, insbesondere in carbonathaltigen Formulierungen, aber in anderen Fällen kann es in einer Menge von 5 bis 10 % vorliegen, z.B. in mit NTA aufgebauten Produkten.

Obwohl wasserlösliche Buildersalze zusammen mit den SR-Poly-  
 meren in den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen  
 eingesetzt werden können, sind nachteilige Wechselwirkun-  
 5 gen zwischen dem Polymeren und den wasserlöslichen Salzen  
 in Gegenwart von Feuchtigkeit möglich, insbesondere dann,  
 wenn die Zusammensetzung basischer Natur ist, z.B. einen  
 pH-Wert von über 8 aufweist. Da Feuchtigkeit ein Bestand-  
 teil der Teilchen der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammen-  
 10 setzung ist und ihr Vorliegen dazu beiträgt, die Teilchen  
 besser zusammenzuhalten, so daß sie weniger zerbrechlich  
 sind, wird häufig der Einsatz von unlöslichen Builder-  
 salzen bevorzugt, z.B. ionenaustauschende Zeolithe, die  
 sich mit dem Polymeren kaum umsetzen und daher Zusammen-  
 15 setzungen liefern, die eine größere Schmutzauswaschbar-  
 keitskraft besitzen, auch wenn sie längere Zeit in feuchter  
 Atmosphäre gelagert werden. In dieser Beziehung können  
 hydratisierte Zeolithe mit weniger als der vollen Hydrati-  
 sierungskapazität von Vorteil sein, da sie dazu neigen,  
 20 überschüssige Feuchtigkeit zu absorbieren, wodurch nach-  
 teilige Reationen von löslichen Alkalisalzen mit dem  
 Polymeren in Gegenwart von Feuchtigkeit unterbunden werden  
 können.

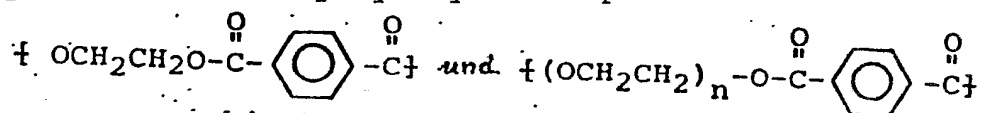
25 Das die Schmutzauswaschbarkeit fördernde Polymere, das  
 ein wichtiger Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammen-  
 setzungen ist, besteht aus einem Polymeren aus Polyethylen-  
 terephthalat und Polyoxyethylenterephthalat, das in Wasser  
 dispergierbar ist und das sich aus dem Waschwasser, das  
 30 nichtionogenes Tensid und Builder für das nichtionogene  
 Tensid enthält, auf die synthetischen organischen Polymer-  
 faserstoffe, insbesondere Polyester und Polyestermischun-  
 gen, niederschlägt und diesen Stoffen auf diese Weise  
 schmutzablösende Eigenschaften verleiht, wobei die ange-  
 35 nehme Tragbarkeit dieser Stoffe erhalten bleibt und die

Wasserdampfdurchlässigkeit durch sie nicht verhindert  
 oder wesentlich eingeschränkt wird. Es wurde festgestellt,  
 daß solche Polyester auch Eigenschaften gegen ein Wiederan-  
 5 schmutzen aufweisen. Das führt dazu, daß der Schmutz  
 z.B. ölartige Verschmutzungen, im Waschwasser während  
 des Waschens und Spülens dispergiert gehalten wird, so  
 daß er nicht erneut auf die Wäsche aufziehen kann. Geeigne-  
 te Produkte mit solchen Eigenschaften sind Copolymere  
 10 des Ethylenglykols oder andere geeignete Quellen für  
 einen Ethylenoxidanteil, Polyoxyethylenglykol und Tere-  
 phthalsäure oder andere geeignete Quellen für den Tere-  
 phthalsäureanteil. Die Copolymeren können auch als Konden-  
 sationsprodukte des Polyethylenterephthalats, das auch  
 15 manchmal als ein Ethylenterephthalatpolymeres bezeichnet  
 wird, mit Polyoxyethylenterephthalat betrachtet werden.  
 Während der Terephthalsäureanteil als der alleinige zweiba-  
 sische Säureanteil in dem Polymeren bevorzugt wird, können  
 in den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen  
 20 auch relativ geringe Anteile an Isophthalsäure und/oder  
 Orthophthalsäure (und manchmal auch anderer zweibasischer  
 Säuren) eingesetzt werden, um die Eigenschaften des Polyme-  
 ren zu modifizieren. Die Mengen an solchen Säuren oder  
 Quellen solcher Anteile, mit denen die Reaktionsmischung  
 25 beschickt wird, und die entsprechenden Anteile im fertigen  
 Polymeren liegen normalerweise bei weniger als 10 %,  
 vorzugsweise bei weniger als 5 %, von jedem der Gesamt-  
 phthalsäureanteile.

30 Das Molekulargewicht des Polymeren liegt im Bereich von  
 etwa 15000 bis 50000, vorzugsweise im Bereich von 19000  
 bis 43000 und besonders bevorzugt im Bereich von etwa  
 19000 oder 20000 bis 25000, z.B. bei 22000. Manchmal  
 kann das Molekulargewicht aber auch einen so niedrigen  
 35 Wert wie 8000 oder einen so hohen Wert wie 60000 aufweisen.

Bei diesen Molekulargewichten handelt es sich um mittlere Molekulargewichte. In den eingesetzten Polymeren liegt das Molekulargewicht des Polyoxyethylens im Bereich von etwa 500 oder 1000 bis 10000, vorzugsweise im Bereich von 2500 bis 5000 und besonders bevorzugt im Bereich von 3000 bis 4000, z.B. bei etwa 3400.

In solchen Polymeren liegt das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten (wobei



als solche Einheiten angesehen werden) im Bereich von 2:1 bis 6:1, vorzugsweise im Bereich von 5:2 bis 5:1 und ganz besonders bevorzugt bei 3:1 bis 4:1, z.B. bei etwa 3:1. Das Verhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil in dem Polymeren beträgt wenigstens 10:1 und liegt häufig bei 20:1 oder mehr, vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 30:1 und ganz besonders bevorzugt bei etwa 22:1. Bei dem Polymeren handelt es sich demnach im wesentlichen um ein modifiziertes Ethylenoxidpolymeres, in dem der Phthalsäureanteil nur eine geringere Komponente darstellt, ganz gleich, ob auf molarer oder Gewichtsbasis berechnet.

Es ist überraschend, daß das Polymere mit einem solchen kleinen Anteil an Ethylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat genügend gleichartig ist mit dem Polymeren des Polyesterfasersubstrats (oder anderen Polymeren, an denen es anhaftet, wie Polyamiden) bezüglich des Festhaltens auf den Polymeren während des Waschens, Spülens und Trocknens. Außerdem läßt sich das in den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen vorgesehene Polymere, wie Vergleichsversuche und verschiedene Waschprüfungen gezeigt haben, in denen die Schmutzauswaschbarkeit gemessen wurde,

wirksam auf die gewaschenen Synthefasern, insbesondere aus Polyester, ablagern, wobei es außerdem bewirkt, daß sich die Synthefasern durch eine nichtionogene Waschmittelzusammensetzung besser frei von öligen Verschmutzungen waschen lassen. Es wird angenommen, daß die steigende  
5 Hydrophilie des Polymeren, die der großen Menge an hydrophilen Ethylenoxidanteilen zugeschrieben wird, verantwortlich ist für die ausgezeichneten Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften, die dem Material verliehen werden, auf das es  
10 abgelagert ist, so daß es auf diese Weise auch mit der nichtionogenen Waschmittelzusammensetzung zusammenwirken kann.

In der Literatur werden zwar geeignete Verfahren zur  
15 Herstellung der für die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen vorgesehenen SR-Polymeren beschrieben, die erfindungsgemäß einzusetzenden speziellen SR-Polymeren und die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen werden jedoch durch den bekannten Stand der Technik nicht  
20 vorweggenommen. Solche Polymere können regellos aus Polyethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalatanteilen aufgebaut sein, wie sie durch Umsetzung von Polyethylenterephthalat (z.B. von Spinnqualität) mit Polyoxyethylenterephthalat oder durch Umsetzung von Ethylen- und Polyoxyethylenglykolen mit deren Säure- oder Methylestervorläufern  
25 erhalten werden können. Außerdem können für den erfindungsgemäßen Zweck auch Copolymere mit einem geordneteren Aufbau eingesetzt werden, z.B. solche, die durch Umsetzung von vorherbestimmten Komponenten mit bekannten Kettenlängen oder bekannten Molekulargewichten erhalten werden, so  
30 daß man Produkte erhält, die als Blockcopolymere oder nicht zufällig aufgebaute Copolymere angesehen werden können. Auch Pfropfpolymere können eingesetzt werden. Die beschriebenen Verfahren zur Herstellung vorteilhafter  
35 die Schmutzauswaschbarkeit fördernder Waschmittelzusammen-

setzungen können auch mit anderen Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Copolymeren durchgeführt werden, und die Lösungen oder Dispersionen aus nichtionogenen Tensiden und Polymeren können auch mit solchen anderen  
5 Polymeren hergestellt werden.

Die beschriebenen Stoffe sind aus verschiedenen Quellen verfügbar, und eines dieser Produkte wird nachfolgend mehr im Detail beschrieben. Geeignete Copolymere für  
10 die Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen werden durch Alkaril Chemicals, Inc. vertrieben, und die kommerziellen Produkte dieser Firma sind erfolgreich zur Herstellung von zufriedenstellenden, die Schmutzablösung fördernden Waschmittelzusammensetzungen  
15 eingesetzt worden. Solche Produkte werden verkauft unter dem Handelsnamen Alkaril QCJ und Alkaril QCF, deren frühere Bezeichnungen Quaker QCJ und Quaker QCF sind. Das QCJ-Produkt, das normalerweise in Form einer wässrigen Dispersion geliefert wird, ist auch als ein im wesentlichen  
20 trockener Feststoff zugänglich. Im wasserfreien Zustand oder mit einem nur geringen Feuchtigkeitsgehalt (vorzugsweise mit weniger als 2 % Feuchtigkeit) sieht dieses Produkt wie ein hellbraunes Wachs aus, und es hat ein Molverhältnis von Ethylenoxid zu Phthalsäureanteil von  
25 etwa 22:1. In einer 16 %igen Dispersion beträgt die Viskosität bei 37,8°C 96 cSt. Ein weiteres, im Handel befindliches und für den erfindungsgemäßen Zweck geeignetes Produkt ist das 2056-41-Polymere der obengenannten Firma, das sich wie ein hartes, hellbraunes Wachs verhält und in  
30 dem das hydrophil-hydrophobe Verhältnis bei etwa 16:1 liegt und das eine Viskosität von etwa 265 cSt aufweist. Ein ebenfalls geeignetes Produkt der obengenannten Firma ist das 2056-34B-Polymere, das wie hartes braunes Wachs aussieht und ein hydrophil-hydrophobes Verhältnis von  
35

etwa 10,9:1 und eine Viskosität von etwa 255 cSt unter den obenerwähnten Bedingungen aufweist. Je höher das Molekulargewicht des Polymeren ist, umso niedriger liegt das hydrophil-hydrophobe Molverhältnis; sie ergeben noch

5 zufriedenstellende Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften in den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen. Die Polymere QCJ und QCF haben Schmelzpunkte von etwa 50 bis 60°C (bestimmt durch Differenzialthermoanalyse), ferner aufgrund einer Carboxylanalyse 5 bis 30 Äquivalente/

10  $10^6$  g Carboxylgruppen und einen pH-Wert von 6 bis 8 in destilliertem Wasser in einer Konzentration von 5%. Die mittleren Molekulargewichte liegen im Bereich von 20000 bis 25000, und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat-

15 zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten beträgt etwa 74:26. Diese drei im Handel erhältlichen Produkte sind wasserlöslich in warmem oder heißem Wasser (bei 40 bis 70°C) oder sind wenigstens leicht dispergierbar und können durch ihr hohes Molekulargewicht charakterisiert werden, das über 15000 liegt, im allgemeinen im Bereich von 19000

20 bis 43000, häufig bevorzugt bei 20000 bis 25000, z.B. bei 22000. Normalerweise können die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere in Form wässriger Dispersionen angewandt werden. In solchen Dispersionen kann ein oberflächenaktives Mittel vorhanden sein, das dazu beiträgt, die Dispersion

25 in homogener Form zu halten. Wenn überhaupt, dann werden nur kleine Mengen solcher oberflächenaktiver Mittel eingesetzt, von denen sich quaternäre Ammoniumhalogenide und andere geeignete kationische oberflächenaktive Mittel als nützlich erwiesen haben.

30 Normalerweise beträgt die Konzentration des Polymeren in dem wässrigen Medium etwa 5 bis 25 %, vorzugsweise 10 bis 20 %, z.B. 16 %, bezogen auf die Grundzusammensetzung, und dies sind auch die Konzentrationen, in denen

35 die oben erwähnten, im Handel befindlichen Produkte norma-

5 lerweise geliefert werden, wenn eine flüssige Form er-  
 wünscht ist. Falls überhaupt vorhanden, liegt das katio-  
 nische oberflächenaktive Mittel in der Regel in einer  
 Konzentration von 0,5 bis 5 %, vorzugsweise von 1 bis  
 3 %, z.B. von 2 %, in der flüssigen Zubereitung vor oder in  
 einer Menge von 3 bis 30 %, vorzugsweise von 5 bis 20 %,
 10 z.B. von 13 %, in Verbindung mit dem festen Polymeren.  
 Während flüssige Dispersionen oder Lösungsmittellösungen  
 des Polymeren für das direkte Zugeben des Polymeren zu dem  
 Medium, in dem die Textilien behandelt werden sollen,  
 verwendet werden können, wenn das Polymere in eine teilchen-  
 förmige Waschmittelzusammensetzung eingearbeitet werden  
 soll, wird das Polymere bevorzugt in fester Form einge-  
 15 setzt, und zwar vorzugsweise als ein teilchenförmiger  
 Feststoff mit einer Teilchengröße, die ähnlich derjenigen  
 der anderen Komponenten der Waschmittelzusammensetzung ist.  
 Wahlweise kann es in feinzerteilter Form und gepulvert auf  
 die sprühgetrockneten Kügelchen der anderen Komponeten  
 20 aufgebracht werden.

In bevorzugten Verfahren der Einarbeitung in eine Waschmit-  
 telzusammensetzung kann das Polymere in einem nichtionoge-  
 nem Tensid, vorzugsweise im wesentlichen in wasserfreier  
 25 Form, gelöst und dann auf die Grundkügelchen aufgesprüht  
 werden; es kann aber auch zusammen mit Trägern sprühkristal-  
 lisiert und dann mit den Grundkügelchen gemischt werden.  
 Es wurde gefunden, daß das Polymere nicht zu einer wässri-  
 gen Seifenmischermischung zugefügt werden sollte, die  
 30 anionische Tenside und/oder Buildersalze enthält, und  
 das Polymere sollte auch nicht mit wasserlöslichen Builder-  
 salzen in Gegenwart von Feuchtigkeit in Berührung gebracht  
 werden, insbesondere nicht bei erhöhten Temperaturen.  
 Um ein freifließendes teilchenförmiges Produkt herzustel-  
 35 len, wird dementsprechend normalerweise das Polymere



im wesentlichen trocken oder mit einem sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt eingesetzt. Die Verwendung eines solchen Produktes erlaubt auch die Herstellung von Grundkü-  
 5 gelchen bei normalem Feuchtigkeitsgehalt, ohne daß der Feuchtigkeitsgehalt in nachteiliger Weise durch nachträg-  
 liches Sprühen einer wässrigen Dispersion des Polymeren auf die Kügelchen erhöht wird.

Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen können  
 10 verschiedene geeignete Hilfsstoffe enthalten, wie z.B. Bentonit, das zu den weichmachenden Eigenschaften des Produktes beiträgt und das rasches Dispergieren des Produk-  
 tes in Waschwasser begünstigt; ferner Polyacrylat, das die Dispersion des Produktes in wünschenswerter Weise  
 15 fördert, den Kügelchen Festigkeit verleiht und die Schüttdichte und Porosität zu regeln erlaubt (ferner dient es wie Bentonit dazu, das Sprühtrocknen zu fördern und die Trocknungsleistung zu verbessern); Enzypulver, das dazu beiträgt, Flecken und andere Verschmutzungen abzubauen  
 20 und ihre Entfernung zu fördern, wodurch es mit dem die Schmutzablösung fördernden Polymeren zusammenwirkt; ferner Parfüme, optische Aufheller, Bleichmittel, z.B. Natriumperborat, Färbemittel (Farbstoffe und wasserdispergierbare Pigmente, z.B. Ultramarinblau), Baktericide, Fungicide und  
 25 das Fließen fördernde Mittel; einige dieser Materialien können zum Seifenmischer zugefügt werden, so daß sie Teile der Grundkügelchen sind, und einige Hilfsstoffe können auch nachträglich zugefügt werden. Anorganische Füllstoffe, wie z.B. Natriumsulfat und Natriumchlorid, können ebenfalls  
 30 eingesetzt werden, ihre Anteile werden jedoch vorzugsweise begrenzt, da festgestellt worden ist, daß Natriumsulfat dazu neigt, mit den erfindungsgemäß vorgesehenen Polymeren unerwünscht zu reagieren. Von den Enzymen können sowohl proteolytische als auch amylolytische Enzyme eingesetzt  
 35

werden, z.B. die unter dem Handelsnamen Alcalase (hergestellt durch Novo Industri A/S) und Maxacyme, die beide basische Proteasen (Subtilisin) sind.

5 Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen enthalten synthetische organische nichtionogene Tenside in einer Menge von 5 bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 25 Gew. und besonders bevorzugt von 18 bis 22 Gew.%, z.B. etwa 20 Gew.%. Der Anteil des Builders liegt im Bereich von 30 bis 80 Gew.%, vorzugsweise von 40 bis 80 Gew.%, besonders bevorzugt von 50 bis 75 Gew.%. Der Anteil des SR-Polymeren liegt im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt von 1 bis 5 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.%, z.B. bei 3 Gew.%. Der Feuchtigkeitsgehalt des Produktes liegt im Bereich von 1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.% und besonders bevorzugt von 2 bis 10 oder 12 Gew.%. Der Feuchtigkeitsgehalt kann bei Zusammensetzungen, in denen der Builder ein teilweise hydratisierter Zeolith ist und die kein Natriumsulfat enthalten, auch höher sein. Einzelne Hilfsstoffe machen vorzugsweise nicht mehr als 10 % der Zusammensetzung aus, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.% und häufig 2 bis 3 Gew.%, wobei die Gesamtmenge an Hilfsstoffen 25 % nicht überschreiten sollte und vorzugsweise auf höchstens 15 Gew.% und besonders bevorzugt auf den Bereich von 5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, begrenzt sein sollte (ausgenommen, wenn Bentonit einer dieser Hilfsstoffe ist; in diesem Falle kann die Menge an Hilfsstoffen auf bis zu 5 oder 10 Gew.% gesteigert werden).

35 Sofern Bentonit in der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzung vorliegt, wird vorzugsweise ein quellender Bentonit vom Wyoming-Typ eingesetzt, beispielsweise das

im Handel befindliche THIXO-JEL Nr. 1 (jetzt Mineral Colloid 101), normalerweise mit einem Quellvermögen in Wasser im Bereich von 3 bis 15 ml/g, vorzugsweise von 7 bis 15 ml/g, sowie mit einer Viskosität in Wasser im Bereich von 3 bis 30 cP, vorzugsweise von 8 bis 30 cP bei einer Konzentration von 6 %. Die Menge an Bentonit, die in der Waschmittelzusammensetzung vorhanden sein kann, liegt gewöhnlich im Bereich von 2 bis 10 Gew.% vorzugsweise von 4 bis 10 Gew.%. Gegebenenfalls enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen auch Natriumpolyacrylat oder andere geeignete wasserlösliche Polyacrylate, und zwar normalerweise in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 Gew.%. Falls Enzypulver in der Waschmittelzusammensetzung enthalten sind, liegt ihre Konzentration im Bereich von 0,5 bis 3 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 2 Gew.%. Solche Enzypulver sind im Handel erhältlich, z.B. in Form einer Mischung aus einem aktiven Enzym und Trägermaterial wie in Maxazyme 375.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen auch Zeolith zusammen mit Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat enthalten, wobei die Menge an Zeolith gewöhnlich im Bereich von 20 bis 35 Gew.%, vorzugsweise von 25 bis 30 Gew.%, die Menge an Natriumcarbonat im Bereich von 5 bis 15 Gew.%, vorzugsweise von 9 bis 14 Gew.%, und die Menge an Natriumbicarbonat im Bereich von 15 bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 20 bis 25 Gew.% liegt. In solchen Zusammensetzungen wird Silikat vorzugsweise vermieden oder auf eine Menge von 2 bis 3 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, begrenzt, und der Feuchtigkeitsgehalt liegt gewöhnlich im Bereich von 4 bis 12 Gew.%, vorzugsweise von 6 bis 10 Gew.%. Enzyme, Bentonit und Natriumpolyacrylat können vorzugsweise ebenfalls in solchen Produkten anwesend sein, und manchmal

Erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzungen mit einem Gehalt an Phosphat zusammen mit Silikat weisen normalerweise als Builder Natriumpolyphosphat, z.B. Natriumtripolyphosphat, in einer Menge normalerweise im Bereich von 40 bis 75 Gew.%, vorzugsweise von 50 bis 70 Gew.%, und Silikat in einer Menge von 5 bis 15 Gew.%, vorzugsweise von 6 bis 12 Gew.%, auf. Der Feuchtigkeitsgehalt dieser Zusammensetzungen liegt im Bereich von 4 bis 12 Gew.%, vorzugsweise von 6 bis 10 Gew.%. Solche Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise auch ein Enzypulver.

Die beschriebenen Zusammensetzungen enthalten gewöhnlich auch einen optischen Aufheller, z.B. den im Handel erhältlichen TINOPAL 5 BM, ferner ein Parfüm und gegebenenfalls ein Färbemittel, z.B. Ultramarinblau, Polarbrilliantblau oder blauer Farbstoff Nr. 5. Wenn aufgrund der Zusammensetzung der Mischung im Mischer ein Festwerden möglich ist, beispielsweise bei einer Mischung mit einem Gehalt an Carbonat, Bicarbonat und mit Silikat aufgebauten Grundkugeln, dann können auch Antigeliermittel oder das Absetzen verhindernde Mittel, wie z.B. Mischungen aus Magnesiumsulfat und Natriumzitrat, eingesetzt werden, die dann auch in dem Endprodukt vorliegen.

Ganz gleich, ob die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen vor dem Gebrauch hergestellt und gelagert oder sofort nach der Herstellung eingesetzt werden sollen, werden sie in verdünnter wässriger Lösung (oder Dispersion) im Waschwasser zum Waschen von rein synthetischen Stoffen, einschließlich Polyestern, Baumwoll-Synthetik-Mischungen, einschließlich Baumwoll-Polyester-Mischungen, Baumwollstoffen, Nylonstoffen und Mischungen solcher Materialien angewandt. Normalerweise liegt das Gewichtsverhältnis des Trockengewichts des zu waschenden Materials zu dem wässrigen Waschmedium im Bereich von 1:20 bis 1:5, vorzugsweise von 1:20 bis 1:9, wobei das Waschen unter Rühren über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 1/2 Stunde oder 1 Stunde, häufig von 10 bis 20 Minuten, durchgeführt wird und nach dem Waschen die Stoffe gespült werden, gewöhnlich in mehreren Spülgängen, worauf getrocknet wird, z.B. in einem automatischen Wäschetrockner. Das Waschwasser hat gewöhnlich eine Temperatur von 10 bis 60°C, vorzugsweise von 20 bis 50°C und besonders bevorzugt von 40 bis 50°C, und die Konzentration der Waschmittelzusammensetzung oder der äquivalenten Bestandteile (falls diese separat dem Waschwasser zugefügt werden) liegt

im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.%, vorzugsweise von 0,05 bis 0,15 Gew.%, z.B. von 0,06 bis 0,13 Gew.%. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzungen haben eine Schüttdichte im Bereich von 0,6 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup>, und solche Waschmittel werden normalerweise in einer Menge von etwa 1/4 Tasse (das entspricht etwa 40 g) pro Wäsche eingesetzt, wobei der Waschbottich gewöhnlich etwa 65 l Wasser bei von oben zu füllenden Maschinen und etwa 26 bis 30 l Wasser bei von vorn zu beschickenden Waschmaschinen enthält.

Beim Arbeiten in einer Waschmaschine vom "Europäischen" Typ, in der höhere Konzentrationen des Waschmittels mit geringeren Wassermengen angewandt werden und normalerweise eine höhere Waschtemperatur gebraucht wird, kann es von Vorteil sein, wenn die Waschtemperaturen erniedrigt werden, um eine möglichst gute Ablagerung des Polymeren auf den gewaschenen Stoffen zu erreichen. Die vorstehend angegebenen oberen Konzentrationsbereiche für die Waschmittelzusammensetzung werden daher als geeignet für europäische Waschbedingungen angesehen, wogegen die entsprechenden unteren Konzentrationsbereiche der Waschmittelzusammensetzung für von oben zu beladende Waschmaschinen vom "Amerikanischen" Typ als geeignet angesehen werden, während die amerikanischen "Frontlader" mit Konzentrationen gefahren werden, die etwa in der Mitte zwischen diesen Konzentrationsbereichen liegen.

Die Anteile der einzelnen wirksamen Bestandteile der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen in dem Waschwasser liegen normalerweise bei 0,005 bis 0,15 %, vorzugsweise bei 0,005 bis 0,06 % und besonders bevorzugt bei 0,01 bis 0,05 % für das synthetische organische nicht-ionogene Tensid, bei 0,03 bis 0,4 %, vorzugsweise bei 0,03

bis 0,16 % und besonders bevorzugt bei 0,03 bis 0,14 %  
für den Builder für ein solches Tensid und bei 0,0005  
bis 0,10 %, vorzugsweise bei 0,0005 bis 0,04 % und beson-  
ders bevorzugt bei 0,0005 bis 0,02 % für das Copolymere  
5 aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat.  
Ganz besonders bevorzugt wird eine Menge des Polymeren  
im Bereich von 0,001 bis 0,01 %, z.B. von 0,002 %. Während  
diese Bereiche sowohl für horizontale als auch vertikale  
Bottichmaschinen gelten, benötigen die horizontalen Bottich-  
10 maschinen manchmal auch geringere Mengen des Waschmittels  
pro Gewicht der Wäsche, um das gleiche Reinigungsvermögen  
zu erzielen. Im Hinblick auf die Schmutzauswaschbarkeit  
ist es jedoch ratsam, die oben angegebenen Konzentrations-  
bereiche einzuhalten und die erwähnten Polymermengen zu  
15 gebrauchen, obgleich geringere Waschmittelmengen eingesetzt  
werden können, wenn zusätzliches Polymeres vorhanden  
ist.

Die Grundkugeln, die bei der Herstellung der erfindungs-  
20 gemäßen Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden  
können, werden vorzugsweise aus einer wässrigen Seifen-  
mischermischung, die normalerweise etwa 40 bis 70 oder  
75 %, vorzugsweise 50 bis 65 % Feststoffe enthält, wobei  
der Rest aus Wasser, vorzugsweise aus entionisiertem  
25 Wasser, besteht, sprühgetrocknet. Die Seifenmischermischung  
wird vorzugsweise durch aufeinanderfolgendes Zufügen  
der verschiedenen Bestandteile in einer Weise, durch  
die die beste Mischbarkeit, eine leichte Pumpbarkeit  
und kein Absetzen von Schlamm beim Sprühtrocknen erreicht  
30 wird, hergestellt.

Die Reihenfolge, in der das Material zugefügt wird, kann  
verschieden sein und hängt von den Umständen ab, wobei es  
aber sehr erwünscht ist, daß zu Seifenmischermischungen,  
35 die "absetzbar" sind, die Silikatlösung (falls überhaupt)

- zuletzt zugefügt wird, und wenn nicht zuletzt, dann wenigstens nach dem Zusatz von das Gelieren oder "Einfrieren" verhindernden Mitteln oder Verarbeitungshilfsmitteln, wie
- 5 z.B. Zitronensäure und Magnesiumsulfat. Normalerweise wird bevorzugt, sämtliches oder fast sämtliches Wasser zuerst zu dem Seifenmischer zuzufügen, vorzugsweise bei etwa der Verarbeitungstemperatur, wonach die Verarbeitungshilfsmittel (falls vorhanden) und weitere geringfügigere Komponenten
- 10 einschließlic Pigmenten, optischen Aufhellern und Polyacrylat zugefügt werden, worauf der größte Teil der Builder, des Bentonits und der Silikatbuilder (falls vorhanden) folgen. Gewöhnlich wird jede einzelne Komponente, die zugefügt wird, erst vollkommen mit der Mischung
- 15 vermischt, bevor die nächste Komponente zugefügt wird, aber das Verfahren der Zugabe kann auch variiert werden, je nach den vorliegenden Umständen, so daß auch ein gemeinsamer Zusatz der verschiedenen einzumischenden Produkte erfolgen kann, sofern dies technisch durchführbar ist. Manchmal kann
- 20 der Zusatz der Komponente in zwei oder mehr Teilen erfolgen, und manchmal können verschiedene Komponenten vor dem Zusatz vorgemischt werden, um den Mischungsprozess zu beschleunigen.
- 25 Normalerweise wird die Mischgeschwindigkeit und Mischstärke in dem Maße gesteigert, in dem die Materialien zugefügt werden. Beispielsweise kann mit einer niedrigen Geschwindigkeit gemischt werden, bis der letzte Anteil des Zeolithen oder löslichen Builders eingemischt ist, wonach die Mischungsgeschwindigkeit auf einen mittleren und dann auf
- 30 einen hohen Wert gesteigert werden kann, wobei die hohe Geschwindigkeit vorzugsweise vor, während oder nach dem Zusatz einer Silikatlösung eingestellt werden kann.
- 35 Die Temperatur des wässrigen Mediums in dem Seifenmischer liegt gewöhnlich bei Raumtemperatur oder bei erhöhter



Temperatur, normalerweise im Bereich von 20 bis 80°C, vorzugsweise von 30 bis 75 oder 80°C und besonders bevorzugt bei 40 bis 70 oder 80°C. Ein Erwärmen des Seifenmischermediums kann die Lösung wasserlöslicher Salze in der Mischung begünstigen und dadurch die Mischbarkeit erhöhen, aber der Heizvorgang kann, wenn er im Seifenmischer erfolgt, die Produktionsgeschwindigkeit verlangsamen. Daher liegt der Vorteil von in die Mischung vorhandenen Verarbeitungshilfsmitteln (insbesondere, wenn lösliche Silikate vorliegen) darin, daß sie sicherstellen, daß bei niedrigeren Temperaturen keine gelbildenden Aufschlammungen gebildet werden. Temperaturen, die höher als 80°C (und manchmal höher als 70°C) liegen, werden normalerweise vermieden, da hierbei möglicherweise Zersetzungen des einen oder anderen Bestandteils in der Seifenmischer Mischung auftreten könnten, z.B. beim Natriumbicarbonat.

In einigen Fällen bewirken niedrigere Mischertemperaturen einen Anstieg der oberen Grenze der Feststoffgehalte im Mischer, wahrscheinlich infolge des Unlöslichwerdens der normalerweise gelierenden oder fest werdenden Bestandteile.

Die Mischungsdauer im Seifenmischer zur Erhaltung gut durchmischter Suspensionen kann sehr verschieden sein und bei 5 Minuten für kleine Seifenmischer und für Suspensionen mit einem hohem Feuchtigkeitsgehalt liegen, aber auch in einigen Fällen bis zu 4 Stunden betragen. Die Mischungszeiten, die erforderlich sind, um sämtliche Bestandteile im Seifenmischer im wesentlichen homogen in ein Medium zu bringen, können relativ kurz sein und z.B. 10 Minuten betragen, sie können in manchen Fällen aber auch bis zu einer Stunde betragen, obgleich 30 Minuten die bevorzugte obere Grenze ist. Beim Zusammenzählen der ursprünglichen Mischungszeiten erhält man normalerweise

eine Mischungsdauer zwischen 15 Minuten und 2 Stunden,  
 z.B. zwischen 20 Minuten oder 1 Stunde, wonach die Mischung  
 wenigstens für eine Stunde, vorzugsweise für zwei Stunden  
 und besonders bevorzugt für vier Stunden oder länger  
 5 nach Fertigstellung der Mischung beweglich bleiben und  
 nicht gelieren oder fest werden sollte, und vorzugsweise  
 soll die Mischung 10 bis 30 Stunden lang beweglich bleiben,  
 so daß sie auch bei Verarbeitungsverzögerungen oder anderen  
 Herstellungsproblemen, die unerwartet auftreten können,  
 10 noch verarbeitet werden kann.

Die zusammengemischte Suspension, die die verschiedenen  
 Salze und andere Bestandteile darin gelöst oder in Teilchen-  
 form gleichmäßig verteilt enthält, wird in herkömmlicher  
 15 Weise einem Sprühtrocknungsturm zugeführt, der normalerwei-  
 se in der Nähe des Mixers aufgestellt ist. Man läßt  
 die Suspension aus dem Boden des Mixers in eine Verdrän-  
 gerpumpe fallen, in der sie mit hohem Druck durch Sprühdü-  
 sen im oberen Teil eines herkömmlichen Sprühturms (vom Typ  
 20 einer Gegenstrom- oder Gleichstromanlage) gespreßt wird,  
 wobei die Tröpfchen der Suspension durch ein heißes,  
 trocknen Gas fallen, das gewöhnlich aus Verbrennungspro-  
 dukten von Heizöl oder natürlichem Gas besteht, in dem die  
 Tröpfchen zur gewünschten Kugelform getrocknet werden.  
 25 Während des Trocknens können Teile des Bicarbonats (falls  
 vorhanden) zu Carbonat umgewandelt werden, wobei Kohlen-  
 dioxid freigesetzt wird, das in Verbindung mit dem geringen  
 Gehalt an Polyacrylat (falls vorhanden) in der Mischung,  
 die sprühtrocknet werden soll, die physikalischen Eigen-  
 30 schaften der erhaltenen Kügelchen verbessert und dazu  
 beiträgt, daß sie größere Mengen an Flüssigkeit absorbieren  
 können, wie z.B. flüssiges nichtionogenes Tensid, das  
 nachträglich auf die Kügelchen gesprüht werden kann. Auch  
 die Anteile an Zeolith, Bentonit und Polyphosphat (falls  
 35 vorhanden) in den Grundkügelchen begünstigen die Absorption

von Flüssigkeit und die Herstellung von festen Kügelchen,  
und das Polyacrylat verbessert ebenfalls die Eigenschaften  
der Kügelchen und fördert das schnellere Trocknen, wodurch  
5 die Durchsatzgeschwindigkeit des Turmes gesteigert wird.

Nach dem Trocknen wird das Produkt gesiebt, um die gewünsch-  
ten Teilchengrößen, z.B. von 2,00 bis 0,250 oder 0,149 mm,  
auszusieben. Auf das klassierte Produkt kann danach das  
10 nichtionogene Tensid aufgesprüht werden. Zwar ist die  
vorstehende Beschreibung zur Herstellung von sprühgetrockne-  
ten Grundkügelchen aus verschiedenen Gründen bevorzugt,  
beispielsweise wegen der Schüttdichte, der Gleichförmigkeit  
und der Fließfähigkeit und Festigkeit des Produktes sowie  
15 wegen der erhaltenen Sorptionseigenschaften, die Erfindung  
umfaßt jedoch auch die Anwendung anderer äquivalenter oder  
nahezu äquivalenter Grundkügelchen, wie z.B. Agglomerate,  
gemischte Granulate oder zermahlene, granuliert oder  
zerhackte Teilchen.

20 Das nichtionogene Tensid wird gewöhnlich bei erhöhter  
Temperatur, wie 30 bis 60°C, z.B. bei 50°C, eingesetzt,  
um sicherzustellen, daß es flüssig ist. Beim Abkühlen  
auf Zimmertemperatur wird es in gewünschter Weise fest  
und ähnelt dabei oft einem wachsartigen Feststoff. Selbst  
25 wenn das nichtionogene Tensid bei Raumtemperatur etwas  
klebrig ist, hat dies auf die Fließfähigkeit des Endproduk-  
tes keinen nachteiligen Einfluß, da das Tensid unter  
oder in die Oberfläche der Kügelchen eindringt. Das Tensid  
wirkt auch in der Hinsicht, daß es die Builder und anderen  
30 Bestandteile der Grundkügelchen umhüllt und auf diese  
Weise nachträglich aufgebrauchte Polyester vor dem Kontakt  
und der Umsetzung mit den Grundkügelchen schützt, was sonst  
der Fall sein könnte, insbesondere dann, wenn der Builder  
alkalisch und wasserlöslich ist und die Zusammensetzung in  
35

einer feuchten Atmosphäre gelagert wird.

Übrigens kann das Vorhandensein von nur teilweise hydratisiertem Zeolith in den Zusammensetzungen die relative Feuchtigkeit im eingesiegelten Waschmittelbehälter erniedrigen und dadurch ebenfalls dazu beitragen, die Hydrolyse des Polyesters zu unterbinden.

Das nichtionogene Tensid, das als Spray oder in Form von Tropfen auf die sich bewegenden oder rotierenden Kügelchen aufgebracht wird, ist vorzugsweise ein Kondensationsprodukt aus Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol, wie vorstehend beschrieben wurde, aber auch andere nichtionogene Tenside können verarbeitet werden. Das Enzympräparat (kurz als Enzym bezeichnet, obwohl bekannt ist, daß das Präparat auch ein Trägermaterial enthält), wasserhaltiges Silikat, falls eingesetzt, SR-Polymeres und pulverförmige Hilfsstoffe können auf die Grundteilchen aufgestäubt oder mit ihnen vermischt werden, und das Parfüm und andere Flüssigkeiten, die nachträglich zugefügt werden, können zu einem geeigneten Zeitpunkt vor oder nach dem Zusatz der Pulver aufgesprüht werden. Wenn das SR-Polymeres in oder mit nichtionogenem Tensid angewandt wird, werden die Grundkügelchen ebenso wie das Polymeres und das Tensid auf einer erhöhten Temperatur, z.B. von 50 bis 60°C, gehalten, so daß das Eindringen der Mischung in die Grundkügelchen begünstigt wird und auf diese Weise stabile, freifließende Produkte erhalten werden. Dadurch, daß das nichtionogene Tensid das Polymeres umhüllt oder wenigstens verdünnt, trägt es dazu bei, daß der Kontakt zwischen dem Polymeren und dem Buildersalz eingeschränkt wird, wodurch das Polymeres stabilisiert und die Schmutzauswaschbarkeit verbessert wird. Obwohl Bentonit mit den anderen Komponenten der Seifenmischermischung gemischt werden kann und ein solches Verfahren auch bevor-

zugt wird, kann es auch nachträglich zu den Grundkugeln  
 zugefügt werden, wobei diese Grundkugeln auch bereits  
 das Tensid absorbiert enthalten können. Der Zusatz des  
 Bentonits kann in Form eines Pulvers oder als Agglomerat  
 5 erfolgen, und falls es zusammen mit dem Polymeren zugefügt  
 wird, kann es dazu beitragen, den Kontakt des Polymeren mit  
 dem Builder zu begrenzen und dadurch ebenfalls die Zusammen-  
 setzung zu stabilisieren. Ähnliche Wirkungen können durch  
 Vormischen des Polymeren als Pulver oder in anderer geeigne-  
 10 ter Form mit anderen chemisch nicht reaktiven Materialien  
 erhalten werden.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen des Polymeren  
 und des nichtionogenen Tensids auf die Grundkugeln  
 besteht in der Herstellung von Teilchen aus einem Builder  
 15 oder einem Buildergemisch für das nichtionogene Tensid, dem  
 Lösen und/oder Dispergieren eines im wesentlichen wasser-  
 freien SR-Polymeren in dem in flüssigem Zustand befind-  
 lichen nichtionogenen Tensid und Aufsprühen der erhaltenen  
 20 flüssigen Mischung aus nichtionogenem Tensid und Polymerem  
 auf die sich bewegendenden Oberflächen der Builderteilchen,  
 wobei das nichtionogene Tensid und das Polymere über  
 die Teilchen verteilt werden. Besonders bevorzugt werden  
 als SR-Polymeres die vorstehend beschriebenen bevorzugten  
 25 Polymere und als nichtionogenes Tensid ein Kondensations-  
 produkt aus einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 16 C-  
 Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol höherem  
 Fettalkohol eingesetzt. Die Builder-Grundkugeln, auf  
 die die Lösung aus nichtionogenem Tensid und Polymerem  
 30 aufgesprüht werden, enthalten 60 bis 99 % Builder und 1 bis  
 20 % Feuchtigkeit. Die fertige Waschmittelzusammensetzung  
 enthält 5 bis 30 Gew.% nichtionogenes synthetisches orga-  
 nisches Tensid, 30 bis 80 Gew.% eines Builders oder Builder-  
 gemisches für ein solches Tensid, 1 bis 20 Gew.% Wasser und  
 35 0,5 bis 20 Gew.% des SR-Polymeren.

Die Lösungen und/oder Dispersionen aus nichtionogenem Tensid und Polymerem, die geeignet sind zum Aufsprühen auf die Builderteilchen, wodurch die erfindungsgemäßen, die Schmutzablösung fördernden teilchenförmigen nichtionogenen synthetischen Waschmittelzusammensetzungen hergestellt werden, enthalten das nichtionogene Tensid in flüssigem Zustand, in dem das SR-Polymere gelöst oder suspendiert ist.

- 10 Vorzugsweise enthält die Lösung des SR-Polymeren einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 2 %, und die Lösung wird auf einer Temperatur im Bereich von 40 bis 70°C, vorzugsweise von 45 oder 50 bis 55 oder 60°C, gehalten und bei dieser Temperatur in gewünschter Weise auf die
- 15 Builder-Grundkugeln aufgespritzt, wobei die erfindungsgemäße, die Schmutzablösung fördernde Waschmittelzusammensetzung gebildet wird.

- Die flüssige Zusammensetzung aus nichtionogenem Tensid und SR-Polymerem enthält wenigstens ein Copolymeres aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat und ein normalerweise festes Kondensationsprodukt aus höherem Fettalkohol und Ethylenoxid oder Ethylenglykol, wobei beide Produkte wasserfrei sind oder einen sehr
- 20 geringen Feuchtigkeitsgehalt besitzen, so daß die Stabilität des Polymeren ausreichend erhalten bleibt, so daß die Waschmittelzusammensetzung nach zweckentsprechender Lagerung noch annehmbare, die Schmutzablösung fördernde Eigenschaften besitzt. Im allgemeinen ist der Feuchtigkeits-
  - 30 gehalt des nichtionogenen Tensids und des Polymeren nicht größer als 5 %, vorzugsweise nicht größer als 2 % für jedes der beiden Produkte, und er liegt besonders bevorzugt im Bereich bis zu 0,5 %, ganz besonders bevorzugt bis zu 0,2 % für jede der beiden Verbindungen, wobei es ideal
  - 35 ist, wenn beide Verbindungen vollständig wasserfrei sind.

Dementsprechend ist der Feuchtigkeitsgehalt, der in einer besonders bevorzugten Ausführungsform bei 0,1 % liegt, ebenso gültig für die gesprühte Zusammensetzung. Obwohl das nichtionogene Tensid normalerweise fest ist, können auch  
 5 normalerweise flüssige Tenside in einer Menge von z.B. 5 bis 10% eingearbeitet werden, je nach den vorliegenden Umständen und unter Berücksichtigung der Fließfähigkeit der fertigen Waschmittelzusammensetzung, und manchmal kann auch  
 10 ein normalerweise flüssiges Tensid allein eingesetzt werden, obwohl dies nicht bevorzugt wird.

Die Konzentration des Polymeren in dem nichtionogenen Tensid liegt normalerweise im Bereich von 5 bis 30 %, vorzugsweise von 5 bis 20 % und besonders bevorzugt von  
 15 10 bis 15 %, z.B. bei etwa 13 %. Wenn auch andere Materialien zusammen mit dem Polymeren in dem nichtionogenen Tensid vorliegen, dann wird die Menge entsprechend angepaßt. Die Mengen an solchen zusätzlichen Materialien, wie Färbemitteln, Parfüm, Füllstoffen oder Dispersions-  
 20 mitteln, z.B. Bentonit, sind begrenzt und überschreiten selten eine Gesamtmenge von 10 %, vorzugsweise sind sie auf 5 % beschränkt und besonders bevorzugt liegen sie bei nicht mehr als 2 %. Häufig werden unlösliche Materialien, wie Bentonit, nicht mit versprüht, obwohl sie auf  
 25 den Sprühvorgang einen günstigen Einfluß haben, da sie bis zu einem gewissen Maße das Eindringen des flüssigen Materials in die Teilchen oder in das Innere der Grundkugeln unterbinden, wodurch manchmal ein schlechtes Fließen oder eine gewisse Klebrigkeit der fertigen Zusammensetzung  
 30 verursacht wird.

Zum Versprühen der flüssigen Lösung oder Mischung bei erhöhter Temperatur auf die Grundkugeln können verschiedene Arten von Mischvorrichtungen eingesetzt werden,  
 35

von denen rotierende Trommeln häufig bevorzugt werden. Solche rotierenden Trommeln können aus verlängerten Hohl-  
trommeln bestehen, die manchmal mit Trennwänden oder  
Flügeln ausgerüstet sind, die dazu beitragen, das sich beim  
5 Rotieren der Trommel Vorhänge der sich bewegenden Grundteil-  
chen bilden. Solche Trommeln können um einen geeigneten  
Winkel geneigt sein, gewöhnlich 2 bis 15° von der Horizonta-  
len, und sie können mit einer geeigneten Geschwindigkeit  
rotieren, z.B. mit 2 bis 30 Umdrehungen pro Minute, gewöhn-  
10 lich mit 4 bis 20 Umdrehungen pro Minute. Die Rotations-  
dauer in der Trommel liegt bei etwa 1 bis 20 Minuten,  
vorzugsweise bei 2 bis 15 Minuten und häufig bei etwa 4 bis  
6 Minuten. Die flüssigen Spraytröpfchen können unter  
Verwendung standardisierter Sprühdüsen hergestellt werden,  
15 wobei auch Mehrfachdüsen angewandt werden können. In  
manchen Fällen können auch separate Düsen für Parfüm  
und für die das Tensid und das Polymere enthaltende Lösung  
eingesetzt werden. Die flüssigen Tröpfchen des Sprays  
haben normalerweise einen Durchmesser von 50 bis 500 µm,  
20 vorzugsweise von 50 bis 250 µm, aber auch gröbere Teilchen  
können verwendet werden, vorausgesetzt, daß die Absorption  
zufriedenstellend ist und ein Klumpen und Agglomerieren  
vermieden wird. Zur Vermeidung von Verklumpung wird der  
flüssige Sprühstrahl vorzugsweise horizontal oder bis zu  
25 einem gewissen Grade aufwärts gerichtet auf die sich  
kontinuierlich bewegenden Oberflächen der Grundkugelchen,  
die in der geneigten Trommel rollieren, wobei sie einen  
"Vorhang" aus Teilchen bilden.

30 Außer den hier bevorzugten rotierenden Trommeln können  
auch andere entsprechende Vorrichtungen und Mischer einge-  
setzt werden, und obgleich das Sprühen der Flüssigkeit  
auf einen Vorhang von fallenden (oder steigenden) Kugelchen  
bevorzugt wird, können auch andere Anwendungen der Flüssig-  
35 keit auf die Grundkugelchen, beispielsweise in Form von



Tröpfchen, Strömen, Filmen usw. unter besonderen Umständen zu zufriedenstellenden Ergebnissen führen. Während kontinuierliche Verfahren zur Anwendung der Flüssigkeit auf die Grundkugeln bevorzugt sind, können diskontinuierliche Verfahren ebenfalls angewandt werden, wobei diese häufig, insbesondere bei relativ niedrigen Produktionsgeschwindigkeiten, wirtschaftlicher sein und zu einheitlicheren Produkten führen können.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert, ohne jedoch auf diese Beispiele beschränkt zu sein. Sofern nichts anderes angegeben wird, bedeuten die Teile Gewichtsteile.

Beispiele 1 bis 4

Es wurden die in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Waschmittelzusammensetzungen hergestellt.

# Beispiele

Nichtionogenes Tensid (Alfonic 1214-60C,  
40 % C<sub>12</sub>-14 Fettsäuren mit  
60 % Ethylenoxid

Pentatriumtripolyphosphat

Natriumsilikat (Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 1:2,4)

Optischer Aufheller (Tinopal 5BM)

Parfüm (Balirose)

Feuchtigkeit, freigesetzt nach

halbstündigem Erwärmen auf 105°C

Enzympulver (Alcalase oder Maxazym 375)

Farbstoff (Blau, Mischung Nr. 5)

Farbstoff (Polar Brilliant Blau)

Pigment (Ultramarinblau)

SR-Polymeres (QCF oder QCJ)

partiell hydratisierter  
kristalliner Zeolith 4A  
(20 % Feuchtigkeit)

Bentonit (THIXO-JEL Nr. 1)

wasserfreie Soda

Natriumbicarbonat

Natriumpolyacrylat  
(Alcosperse 10'D)

Trinatriumnitriolotriacetat-  
Monohydrat

Magnesiumsulfat

Natriumcitrat

20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
57,0	-	-	-	-
9,2	-	5,0	10,8	
1,3	1,7	1,7	1,7	1,7
0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
7,5	8,0	5,5	2,5	
1,3	1,3	1,3	1,5	
0,05	-	-	-	-
0,44	-	-	-	-
-	0,2	0,2	0,2	0,2
3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
-	27,0	24,0	-	-
-	5,0	5,0	-	-
-	11,3	3,0	24,0	
-	22,6	-	33,0	
-	0,5	-	-	-
-	-	30,0	-	-
-	-	-	-	1,0
-	-	-	-	0,5

3324258

In jeder der vorstehend angegebenen Zusammensetzungen wurden die Grundkugeln durch Zusammenmischen der angezeigten Bestandteile in wässrigem Medium in einem Seifenmischer hergestellt, wobei die Mischung sämtliche Grundbestandteile als 55%ige Feststoffkonzentration in entionisiertem Wasser bei einer Temperatur von etwa 60 bis 70°C enthielt. Niedrigere Temperaturen können bei bestimmten Formulierungen ebenfalls angewandt werden.

10 Während des Mischens der verschiedenen Bestandteile wurde die Mischgeschwindigkeit zunächst auf mittlere und zuletzt auf hohe Geschwindigkeit gesteigert, und nachdem sämtliche Bestandteile zugegeben worden waren, was etwa 15 Minuten in Anspruch nahm, wurde das Mischen für etwa 1 Stunde  
15 fortgesetzt. (In manchen Fällen kann das Mischen auch bis zu 4 Stunden fortgesetzt werden). Während des Mischens kann ein Teil des Wassers, z.B. etwa 2 bis 6 %, durch Verdampfen verlorengehen und, falls gewünscht, durch eine entsprechende Wassermenge ergänzt werden. Während  
20 der Mischungsdauer blieb die Seifenmischeraufschlammung kontinuierlich beweglich und gelierte nicht, wurde nicht fest und ballt sich nicht zusammen. Da Bicarbonat während des Sprühtrocknens teilweise zu Carbonat zersetzt wird, können die Mengen an Bicarbonat und Carbonat in der Seifenmischerformulierung variiert werden, je nach den Betriebsbedingungen des verwendeten Sprühturms.  
25

Etwa 5 Minuten, nachdem sämtliche Bestandteile der Seifenmischermischung zugegeben waren, ließ man die Mischung  
30 aus dem Mischer in eine Pumpe fallen, die die Suspension bei einem Druck von etwa 21 kg/cm<sup>2</sup> in den oberen Teil eines Gegenstrom-Sprühturms pumpte, in dem die anfängliche Lufttemperatur zum Trocknen bei etwa 430°C und die Endtemperatur bei etwa 105°C lag. Die erhaltenen Grundkugeln  
35

chen besaßen eine Schüttdichte von etwa  $0,4 \text{ g/cm}^3$  für das erste Beispiel und etwa  $0,7 \text{ g/cm}^3$  für die Beispiele 2 bis 4, und zwar, nachdem die Grundkugeln auf eine Teilchengröße von 2,00 bis 0,250 mm ausgesiebt worden waren. Der Feuchtigkeitsgehalt der Kugeln des Beispiels 1 lag bei etwa 9,4 %, des Beispiels 2 bei etwa 10 %, des Beispiels 3 bei etwa 6,9 % und des Beispiels 4 bei etwa 3,1 %. Die Grundkugeln waren freifließend (allgemein mit etwa einer 80%igen Strömungsgeschwindigkeit), nichtklebrig, zufriedenstellend porös, hatten eine feste Oberfläche und konnten wesentliche Anteile des flüssigen nichtionogenen Tensids rasch absorbieren, ohne dabei unerwünscht klebrig zu werden.

Die Waschmittelprodukte wurden aus den sprühgetrockneten Grundkugeln dadurch hergestellt, daß das normalerweise wachsartige nichtionogene Tensid auf die Oberflächen der rotierenden Kugeln aufgesprüht wurde, vorzugsweise, während die Kugeln in einer rotierenden Trommel gemischt wurden. Neodol 23-6,5, 23-7, 25-7 und manchmal auch 45-11 können anstelle des Alfonic 1214-60C eingesetzt werden. Das nichtionogene Tensid wurde in erwärmtem flüssigen Zustand bei einer Temperatur von etwa 45 bis  $55^\circ\text{C}$  eingesetzt und in einer solchen Menge versprüht, daß das Endprodukt etwa 20 % nichtionogenes Tensid enthielt. In einigen Fällen, wie vorstehend erwähnt, kann das SR-Polymere in dem nichtionogenen Tensid gelöst sein, wobei dann die Temperatur des nichtionogenen Tensids und des Polymeren im Bereich von 45 bis  $60^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von 50 bis  $55^\circ\text{C}$ , liegt. Es können aber auch andere geeignete Temperaturen angewandt werden, bei denen das Polymere in dem nichtionogenen Tensid löslich ist.

Das proteolytische Enzym wird in pulveriger Form in einer Menge angewandt, daß es in der gewünschten Konzentration

in dem Produkt vorliegt, und Parfüm wird auf das Produkt  
in einer Menge aufgesprüht, daß es in der gewünschten  
Konzentration darin vorliegt. Die erhaltenen Waschmittel-  
zusammensetzungen haben Schüttdichten, die etwa gleich  
5 hoch oder bis zu  $0,1 \text{ g/cm}^3$  höher als die Schüttdichten  
der Grundkügelchen sind, liegen aber in jedem Falle in  
den Bereichen, die vorstehend angegeben sind. Die Produkte  
haben ein attraktives und vorschriftsmäßiges Aussehen,  
sind freifließend und nicht staubend. Ähnliche Produkte  
10 können hergestellt werden durch Mischen des gepulverten  
oder teilchenförmigen SR-Polymeren mit einem niedrigen  
Feuchtigkeitsgehalt, der vorzugsweise weniger als 2 %  
beträgt, mit dem Enzym oder mit einem Teil oder der gesam-  
ten, in der Formulierung vorgesehenen Menge an Bentonit  
15 und Aufstäuben der Mischung auf die Grundkügelchen oder  
Vermischen der Mischung mit solchen Kügelchen entweder  
vor oder nach Aufbringen des nichtionogenen Tensids,  
wobei das nachträgliche Aufbringen bevorzugt wird. Solche  
Anwendungen des Polymeren können auch getrennt von dem  
20 Enzym und/oder Bentonit vorgenommen werden.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Waschmittelzusam-  
mensetzungen sind ausgezeichnete Grob- oder Vollwaschmittel,  
die insbesondere vorteilhaft zum Waschen von Haushalts-  
25 wäsche in automatischen Waschmaschinen eingesetzt werden  
können. Wenn diese Waschmittelzusammensetzungen in einer  
Konzentration von etwa 0,05 bis 0,15 %, z.B. von 0,06 %, in  
beispielsweise einem Topplader mit 64 Liter Fassungsvermö-  
gen eingesetzt werden, dann wird beim Waschen von normalen  
30 Füllungen aus Textilien mit 100 % Polyester und solchen mit  
65 % Polyester und 35 % Baumwolle ein ausgezeichnetes  
Waschergebnis erhalten, wie man es bei Kenntnis der Bestand-  
teile des Waschmittels erwarten würde, aber zusätzlich  
zeigen die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen  
35 noch eine bemerkenswerte Schmutzauswaschbarkeit aus solchen

Stoffen. Dies gilt auch beim Einsatz der erfindungsgemäßen  
Waschmittelzusammensetzungen in Haushaltswaschmaschinen  
oder kommerziellen Waschmaschinen, ganz gleich, ob es sich  
dabei um Waschmaschinen vom Typ der Topplader oder Front-  
5 lader handelt oder um Waschmaschinen von europäischer  
Bauart, die mit höheren Konzentrationen arbeiten. In jedem  
Falle werden zufriedenstellende Waschergebnisse erhalten,  
wobei regelmäßig auch der zusätzliche Effekt einer bemerk-  
10 wenswerten Schmutzauswaschbarkeit aus solchen Stoffen  
auftritt. Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzun-  
gen sind auch zum Waschen von Nylonstoffen, Baumwollstof-  
fen, Stoffen aus Acetatfasern und Acetatfaser-Baumwolle-  
Mischgeweben geeignet und fördern die Schmutzauswaschbar-  
15 keit auch aus solchen Materialien, wenngleich nicht in dem  
gleichen starken Maße wie bei den Polyesterfasern.

Bei den Prüfungen auf die Waschwirkung und die Schmutzaus-  
waschbarkeitswirkungen der Zusammensetzungen wurde eine  
20 Waschmaschine vom Typ Whirlpool  
Suds Saver verwendet, wobei die Wassertemperatur etwa  
45°C betrug und das Wasser eine Gesamthärte von etwa  
200 ppm, berechnet als  $\text{CaCO}_3$ , an Calcium- und Magnesium-  
ionen aufwies. Die Waschkdauer betrug bei allen Versuchen  
25 etwa 15 Minuten und das Gewichtsverhältnis von Wäsche  
zu Wasser betrug etwa 1:20. Die Wäsche wurde jeweils  
zweimal automatisch gespült und dann in einem automatischen  
Wäschetrockner getrocknet.

Das Schmutzauswaschbarkeitsvermögen ist eine wichtige  
30 Eigenschaft der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzun-  
gen und des erfindungsgemäßen Waschverfahrens, denn es  
ist seit langem bekannt, daß ölige Verschmutzungen, wie  
Motoröle und Fette, eine besondere Affinität zu synthe-  
tischen organischen Polymerfaserstoffen besitzen und  
35 daher oft schwierig aus diesen Stoffen mit Hilfe herkömm-

licher Waschmittel zu entfernen sind. Das in den erfindungs-  
gemäßen Waschmittelzusammensetzungen vorgesehene SR-Poly-  
mere ist eine wesentliche Hilfe bei der Entfernung solcher  
ölicher Verschmutzungen oder Flecken aus der Wäsche und  
verbessert das Reinigungsvermögen der Produkte. Diese  
Wirkung ist besonders ersichtlich bei wiederholtem Waschen  
der Wäsche, gewöhnlich bei bis zu 5maligem Waschen der  
mit den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen  
(oder mit äquivalenten Waschwasserlösungen).

Trotz der offensichtlichen Ablagerungen des SR-Polymeren auf den Trägergeweben erhalten solche Stoffe keinen unerwünschten wachsartigen Griff, verändern auch nicht wesentlich ihr Aussehen oder ihre normalerweise erwünschten Eigenschaften und Blockieren oder Hemmen auch nicht den Durchgang von Feuchtigkeit, so daß Schweißabsonderungen des Trägers ungehindert verdunsten können. Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen liefern daher eine Schmutzauswaschbarkeit, ohne daß damit nachteilige andere Eigenschaften verbunden sind, und sie verbessern den Tragekomfort der gewaschenen Kleidungsstücke. Die fertigen erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen weisen eine zufriedenstellende Stabilität während der Lagerung bei vernünftigen Lagerzeiten auf, wenn ein wasserfreies oder im wesentlichen wasserfreies Polymeres eingesetzt wird, der Feuchtigkeitsgehalt der restlichen Waschmittelzusammensetzung niedrig gehalten wird, d.h. nicht größer als etwa 10 % und vorzugsweise nicht größer als 5 % ist, und wenn das Produkt kein überschüssiges Alkali enthält und Lagerungsbedingungen ohne eine übermäßige Feuchtigkeit eingehalten werden, so daß die Polymeren keiner unerwünschten Hydrolyse oder anderweitigen Zersetzung oder Umesterung unterliegen, wodurch ihre Schmutzauswaschbarkeit und weitere günstige Eigenschaften der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen nachteilig beeinflußt werden

könnten. Aber selbst beim Vorliegen von höherer Feuchtigkeit und einem größeren Alkaligehalt können geeigneten Produkte erhalten werden, wobei es in diesem Falle wünschenswert sein kann, größere Mengen des SR-Polymeren zu verwenden als Ausgleich für gewisse ungünstige Einflüsse aufgrund von Zersetzungen bei der Lagerung unter ungünstigen Bedingungen.

Zusätzlich zu den vorteilhaften Ergebnissen, die Verbraucher mit den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen erzielten und die eine verbesserte Schmutzauswaschbarkeit beim Waschen normaler Wäschefüllungen mit mit Ölen oder Fetten verschmutzten Wäschestücken zeigen, wurden auch Vergleichsversuche durchgeführt, bei denen mit schmutzigen Motorölen verunreinigte Stoffproben aus Polyester und Polyester-Baumwoll Mischungen entweder mit einer erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzung oder mit einem Waschmittel, das in seiner Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzung entsprach mit dem Unterschied, daß es kein SR-Polymeres enthielt, gewaschen wurden, wobei ebenfalls nur die mit den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen gewaschenen Wäschestücke eine verbesserte Schmutzauswaschbarkeit nach wiederholter Anwendung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzung zeigten. Diese Ergebnisse werden ferner durch Prüfungen der gewaschenen Wäsche mit einem Reflexionsmeßgerät bestätigt, wobei außerdem festgestellt wurde, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch ein verbessertes Schmutztragevermögen aufweisen, wenn sie gegenüber öligen und fettigen Verschmutzungen geprüft werden.

Auch wenn die vorstehenden Formulierungen dahingehend verändert werden, daß der Anteil des Polymeren um +20% oder +50% (auf 1,5, 2,4, 3,6 oder 4,5 %) geändert wird,



erhält man ähnliche Ergebnisse, wobei jedoch Zusammensetzungen mit einem größeren Anteil an Polymeren auch eine bessere Schmutzauswaschbarkeitswirkung zeigen. Auch wenn man in ähnlicher Weise die Anteile an Builder, nichtionogenem Tensid und Bentonit, Polyacrylat und Enzymbestandteilen ändert, wobei die Rezepturen innerhalb der oben angegebenen Bereiche eingehalten werden, dann erhält man ebenfalls geeignete Produkte mit verbesserter Schmutzauswaschbarkeit, verbessertem Schmutztragevermögen und weiteren vorteilhaften Eigenschaften.

Verwendet man anstelle der besonders bevorzugten SR-Polyester andere Polyester mit davon abweichenden Molekulargewichten und/oder Molverhältnissen von Ethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat und/oder Ethylenoxid zu Terephthalat, wie z.B. die Polyester der Alkaril Chemicals Inc. mit den Bezeichnungen HS-15, 2056-35, 2056-36, 2056-38, 2056-39 und 2056-40, die niedrigere Molekulargewichte und andere hydrophil-hydrophobe Verhältnisse aufweisen, dann sind die Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften der Waschmittelzusammensetzungen in der Regel nicht so gut wie die der erfindungsgemäß bevorzugten Waschmittelzusammensetzungen, und auch das Schmutztragevermögen und die Tragekomforteigenschaften sind nicht so gut. Das gleiche trifft gewöhnlich zu für Polyester, bei denen das Molekulargewicht der Polyoxyethyleneinheiten kleiner als 3000, z.B. 500 bis 700, ist, selbst wenn die Polyester sonst das vorgeschriebene Molekulargewicht aufweisen, wobei jedoch solche Materialien eingesetzt werden können und unter bestimmten Bedingungen und für besondere Materialien und Verschmutzungen auch annehmbare Schmutzauswaschbarkeitswirkungen ergeben, falls sie auf die Builder-Grundkugeln aufgebracht werden, wie beschrieben wurde.

35

#### Beispiele 5 bis 8

Die in den Beispielen 1 bis 4 angegebenen Zusammensetzungen

wurden ohne das SR-Polymere hergestellt und das Polymere gleichzeitig mit oder nach der Zugabe der Waschmittelzusammensetzungen dem Waschwasser zugefügt, und zwar  
5 entweder als eine flüssige Dispersion oder in Form feinzer-  
teilter Teilchen. Dabei wurden ebenfalls die gewünschten  
Waschergebnisse und Schmutzauswaschbarkeitsresultate  
erhalten.

10 Bei Zusatz eines Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylen-  
terephthalat-Copolymeren mit einem durchschnittlichen  
Molekulargewicht von etwa 22000, wobei der größte Teil  
des Polymeren Molekulargewichte im Bereich von 20000  
15 bis 25000 und die Polyoxyethylenterephthalat-Komponente  
darin ein Molekulargewicht von etwa 3400 mit einem Bereich  
von etwa 3000 bis 3700 oder 4000 aufwies und das Molver-  
hältnis von Polyethylenterephthalateinheiten zu Polyoxy-  
ethylenterephthalateinheiten in dem Polymeren etwa 3:1  
und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäure-  
20 anteil etwa 22:1 betrug, und der Prozentsatz eines solchen  
Polymeren im Waschwasser bei etwa 0,002 % lag, wurden im  
wesentlichen die gleichen guten Waschwirkungen und Schmutz-  
auswaschbarkeitseigenschaften, Schmutztragevermögen und  
Tragekomforteigenschaften erhalten, wobei kein Unterschied  
25 festgestellt werden konnte, ob die Waschmittelzusammen-  
setzung mit einem Gehalt des Polymeren dem Waschwasser  
zugesetzt wurde oder ob die Waschmittelzusammensetzung  
zuerst und danach der gewünschte Anteil des SR-Polymeren  
(z.B. Alkaril QCF oder QCJ) in Form einer flüssigen Disper-  
30 sion (mit etwa 16 % Feststoffen, in Wasser) oder in Form  
von teilchenförmigen, vorzugsweise feinzerteilten Feststof-  
fen zugefügt wurde. Dabei wurden die gleichen Waschbedingun-  
gen und Waschprüfungen angewandt wie in den Beispielen 1  
bis 4, die oben beschrieben wurden.

35 In ähnlicher Weise wie in den Beispielen 1 bis 4 erhielt  
man bei Verwendung der weniger bevorzugten SR-Polymere,

die in Beispiel 1 bis 4 erwähnt wurden, unter sonst vergleichbaren Bedingungen weniger zufriedenstellende, aber immer noch brauchbare Ergebnisse.

5

Beispiel 9

78,7 Gewichtsteile der in Beispiel 1 beschriebenen Grundkugeln (ohne einen Gehalt an nichtionogenem Tensid, Parfüm, Enzypulver oder SR-Polymerem) wurden mit 19,4  
 10 Gewichtsteilen nichtionogenem Tensid (Alfonic 1214-60C) bei erhöhter Temperatur besprüht oder in anderer Weise gemischt, wie in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben. Danach wurde das SR-Polymerem in fester Form, das nicht mehr als 2 % Feuchtigkeit und kein oberflächenaktives Dispersionsmittel enthielt (z.B. Alkaril QCF), ebenfalls mit  
 15 den Grundkugeln gemischt, wobei eine Waschmittelzusammensetzung erhalten wurde, die 2,9 Gew.% des SR-Polymeren enthielt. Saubere Stoffproben aus verschiedenem Material wurden in einer automatischen Whirlpool-Waschmaschine vom Topplader-Typ, die eine Waschtrommel mit einem Fassungsvermögen von etwa 64 Litern besaß, gewaschen. Diese Stoffproben wurden zusammen mit einer standardisierten Wäschebeschickung von etwa 3,6 kg und 40 g der Waschmittelzusammensetzung, die eine Schüttdichte von etwa  $0,5 \text{ g/cm}^3$   
 20 besaß, zum Waschwasser zugefügt, das etwa 200 ppm gemischte Calcium- und Magnesiumcarbonate, berechnet als Calciumcarbonat, enthielt und dessen Temperatur etwa  $49^\circ\text{C}$  betrug. Je zwei Stoffproben von 6 verschiedenen Textilstoffen wurden eingesetzt. Die Textilien wurden gewaschen, wobei  
 25 der normale Waschgang für Waschmaschinen unter Einschluß des Spülens benutzt wurde, und die Stoffproben anschließend getrocknet.

35

Nach dem Trocknen wurden die Stoffproben in ihrer Mitte mit jeweils dem gleichen Volumen (etwa 3 Tropfen) eines

gebrauchten schmutzigen Motoröls angeschmutzt. Danach wurden die Stoffproben mit der gleichen Waschmittelzusammensetzung erneut gewaschen. Der Weißgrad der angeschmutzten Flächen der Stoffproben wurde unter Verwendung eines Reflexionsmeßgerätes abgelesen. Da mit den Ablesungen nur der Weißgrad gemessen wird und das gebrauchte Motoröl schwarz war, waren die abgelesenen Werte direkt proportional zu der Wirksamkeit der das Polyethylen-Polyoxyethylen-Copolymere enthaltenden Waschmittelzusammensetzung hinsichtlich ihrer Schmutzauswaschbarkeitswirkung. Dieselbe Prüfung wurde mit Vergleichsproben durchgeführt, wobei die Stoffproben zuerst in der Waschmittelzusammensetzung, die kein Polyethylen-Polyoxyethylen-Copolymeres enthielt, gewaschen wurden, worauf die Proben mit schmutzigem Motoröl angeschmutzt und dann erneut mit der gleichen Waschmittelzusammensetzung gewaschen wurden. Zum Vergleich wurde auch der Weißgrad der nicht angeschmutzten Stoffproben gemessen.

gemessener Weißgrad			
Material der Stoffproben	Versuch	Vergleichsversuch	nicht angeschmutzte Stoffprobe
25 einflächiger Dacronstoff	89	37	89
doppelflächiger Dacronstoff	87	40	88
30 Dacron/Baumwoll-Mischung (65/35)	76	60	88
Baumwoll-Frottierstoff (14 % Polyester)	77	68	90
Perkal-Baumwollstoff	78	76	90
35 Qiana-Nylonstoff	56	57	88

Wie die Daten zeigen und sehr leicht visuell nachprüfbar ist, erreicht die Ölentfernung bei sämtlichen Dacron-Stoffproben scheinbar 100 % und ist wesentlich besser als die der Vergleichsprüfungen für Dacron/Baumwolle- und Baumwolle-Frottierstoffproben. Geringe Verbesserungen werden für Perkal-Baumwollstoff festgestellt, dagegen wird für Qiana-Nylonstoff die Entfernung der öligen Verschmutzung durch das vorherige Waschen dieser Stoffprobe mit der das SR-Copolymere enthaltenden Waschmittelzusammensetzung nicht gefördert. Es wurde jedoch festgestellt, daß von einigen Nylonstoffen die Verschmutzung nach der Behandlung mit den Waschmittelzusammensetzungen der vorhergehenden Beispiele viel leichter entfernt werden und daß auch bei einigen Baumwollstoffen gleiche Ergebnisse erzielt werden. Außerdem lassen sich vorteilhafte Wirkungen des Schmutztragevermögens auf den verschiedenen oben angegebenen Stoffproben unter Verwendung eines Reflexionsmeßgerätes nachprüfbar nachweisen. Prüfungen, bei denen der Schmutz zum Waschwasser zugefügt wurde und die Menge des auf den Stoffproben abgelagerten Schmutzes während des Ablassens des Waschwassers aus der Waschmaschine gemessen wurde, ergaben ähnliche Ergebnisse.

Zusätzlich zu den beschriebenen, die Schmutzablösung fördernden Eigenschaften und dem Schmutztragevermögen besitzen die gewaschenen Stoffproben als weiteren Vorteil eine verhältnismäßig leichte Durchlässigkeit für Wasserdampf; infolgedessen wird die Verdampfung von Wasser von ihren Oberflächen im Unterschied zu Stoffen mit normalerweise wachsartigen Niederschlägen auf ihren Geweben, wie quaternären textilweichmachenden Chemikalien und anderen hydrophoben Substanzen, praktisch nicht behindert.

Ähnliche Ergebnisse, wie sie in diesem Beispiel dargelegt sind, werden auch durch Verwendung der Zusammensetzungen

der Beispiele 1 bis 8 und durch getrennte Zusätze von Alkaril-QCF in Form fester Teilchen oder einer wässrigen Dispersion in die Waschmaschine erhalten. Außerdem können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in konzentrierten wässrigen Lösungen und/oder Suspensionen, z.B. von 2 bis 30 % (oder 5 bis 10 %), dazu verwendet werden, Teile der Kleidung, die mit öligem Material verschmutzt sein können, vor dem Waschen vorzubehandeln. Eine solche Behandlung dient dazu, eine nachfolgende schwer zu entfernende Verschmutzung zu verhindern, und ist daher insbesondere zur Behandlung von z.B. Hemdkragen und -manschetten, Arbeitshandschuhen und -schürzen geeignet.

Die vorstehend beschriebenen Rezepturen können in vielfacher Weise verändert werden, z.B. unter Verwendung anderer nichtionogener Tenside, anderer Builder und Builderkombinationen sowie anderer SR-Polymerer entsprechend der vorliegenden Erfindung. Ferner können die Anteile der einzelnen Komponenten innerhalb der angegebenen Bereiche geändert werden, wobei sich vorteilhafte Wirkungen für die gewünschten Typen ergeben.

Es ist überraschend, daß die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen so wirksam und von so annehmbarer und praktischer Stabilität sind, da bisher davon ausgegangen worden war, daß Builder, wie wasserlösliche Buildersalze, nachteilige Wirkungen auf Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Copolymere in anderen Waschmittelzusammensetzungen haben, weil sie offensichtlich die Hydrolyse und Zersetzung derselben begünstigen, wodurch diese Produkte als Mittel, die die Schmutzablösung fördern, unbefriedigend wirken. Dadurch können auch die Eigenschaften der Copolymeren so geändert werden, daß sie die Textilien, auf denen sie niedergeschlagen werden, für den Träger unbehaglich machen.

Überraschenderweise treten solche Störungen der Buildersalze in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nicht auf, obwohl wasserlösliche Salze vorliegen können, vermutlich wegen der Verwendung von nichtionogenen Tensiden und  
 5 möglicherweise auch wegen des Vorhandenseins von unlöslichen Buildersalzen, wie Zeolithen, und der Verwendung von Bentonit in einigen dieser Zusammensetzungen, so daß die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen mit  
 10 einer brauchbaren Stabilität hergestellt werden können. Die guten Ergebnisse können auch den geringeren Mengen an Waschmittelzusammensetzungen zugeschrieben werden, die im Waschwasser eingesetzt werden, so daß die Builderkonzentrationen niedriger sind und dadurch von ihnen ausgehende unerwünschte Wirkungen vermindert werden. Die Kombination  
 15 aus nichtionischen Bestandteilen und Polymerem ist ebenfalls wichtig.

Obwohl die besonders bevorzugten Polymere einen hohen Grad an Hydrophilie aufweisen, ziehen sie zufriedenstellend substantiv auf die mit ihnen gewaschenen Textilien auf, wie z.B. auf Polyester und Polyester-Baumwoll-Mischungen, und erteilen diesen Faserstoffen gute Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften und einen angenehmen Tragekomfort.  
 25 Sie weisen daher eine zufriedenstellende Ausgewogenheit von günstigen Eigenschaften auf, sind ausreichend hydrophob, um an den Stoffen zu haften, auf denen sie, wie gewünscht, abgelagert werden sollen, und sind gleichzeitig doch nicht übermäßig hydrophob. Sie sind andererseits  
 30 hydrophil genug, um die Schmutzauswaschbarkeit zu fördern und feuchtigkeitsdurchlässig zu sein, wobei sie nicht übermäßig löslich sind. Obwohl man erwarten könnte, daß eine hohe Hydrophilie des Produktes dieses anfällig gegenüber weiterer Hydrolyse und Inaktivierung in Gegenwart von Feuchtigkeit machen könnte, ist dies bei den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen nicht der Fall. Schließ-  
 35

- lich ergibt die Kombination von nichtionogenem Tensid und SR-Polymeren zusammen mit den erwähnten Buildern ein Produkt, das außerordentlich wirksam ölige und fettige Verschmutzungen und Flecken aus synthetischen Textilien vom Typ der Polyester und Polyamide entfernt, wobei es sich bei diesen Flecken um solche handelt, die von den meisten Fachleuten zu der Art von Flecken gerechnet werden, die besonders schwierig aus der Wäsche zu entfernen sind. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen stellen daher besonders verbesserte Waschmittelprodukte dar, und die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Waschverfahren sind technisch fortschrittlich.
- 15 Beispiel 10
- Die Versuche der Beispiele 1 bis 4 wurden wiederholt mit Waschmittelprodukten, die aus sprühgetrockneten Grundkugeln durch Aufsprühen einer normalerweise wachsartiges nichtionogenes Tensid und ein SR-Polymeres enthaltenden Lösung auf die rotierenden Oberflächen der Kugeln hergestellt worden waren, wobei die aufzusprühende Lösung 20 Gewichtsteile des nichtionogenen Tensids und 3 Gewichtsteile des Polymeren enthielt. Die dabei eingesetzte rotierende Trommel war um einen Winkel von etwa  $7^{\circ}$  geneigt und rotierte mit etwa 4 bis 20 Umdrehungen pro Minute (abhängig von dem Stadium des Sprühens), wobei das Rotieren etwa 4 bis 6 Minuten dauerte. Die aufgesprühte Lösung besaß eine Temperatur von etwa  $50^{\circ}\text{C}$ , und die rotierenden Grundkugeln waren auf die gleiche Temperatur erwärmt.
- 30 Das Sprühen erfolgte durch eine Druckdüse, die Tröpfchen mit einer Größe im Bereich von 50 bis  $500\text{ }\mu\text{m}$  erzeugt. Der Spray wurde auf einen fallenden Vorhang der sich bewegenden Grundkugeln gerichtet. Anstelle von Alfonic 1214-60C kann wenigstens zum Teil auch Neodol 23-6,5, 23-7, 25-7 oder manchmal auch 45-11 eingesetzt werden.



Die Lösungsmenge mit einem Gehalt an nichtionogenem Tensid und Polymerem, die aufgesprüht wird, wird so gewählt, daß die Endprodukte 20 % nichtionogenes Tensid und 3 % Polymeres enthalten, wie in den Rezepturen angegeben ist.

Das proteolytische Enzym wird in Pulverform eingesetzt, damit es in der wünschten Konzentration in dem Produkt vorliegt, und Parfüm wird auf das Produkt in einer solchen Menge aufgesprüht, das es in der gewünschten Konzentration darin vorliegt. Die erhaltenen erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen haben eine Schüttdichte, die gleich ist oder bis zu etwa  $0,1 \text{ g/cm}^3$  höher liegt als diejenige der Grundkugeln, wobei jedoch die vorstehend angegebenen Bereiche eingehalten werden. Die erhaltenen Produkte sind attraktiv und vorschriftsmäßig im Aussehen, freifließend und nicht staubig.

Die vorstehend beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen sind ausgezeichnete Grob- oder Vollwaschmittel, die sich insbesondere zum Waschen von Haushaltswäsche in automatischen Waschmaschinen eignen. Wenn sie in einer Konzentration von etwa 0,05 bis 0,15 %, z.B. von 0,06 %, in einer von oben zu bedienenden Waschmaschine (Topplader) mit einem Fassungsvermögen von etwa 64 Litern eingesetzt werden, erhält man beim Waschen einer normalen Wäschefüllung von Textilien aus 100 % Polyester und 65 % Polyester/35 % Baumwolle ein ausgezeichnetes Waschergebnis. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich sowohl in Haushaltswaschmaschinen als auch in kommerziellen Waschmaschinen vorteilhaft einsetzen, ganz gleich, ob es sich dabei um Waschmaschinen vom Typ der Topp-Lader oder Frontlader oder um europäische Waschmaschinen handelt, die mit höheren Konzentrationen arbeiten: in jedem Falle

arbeiten diese Zusammensetzungen zufriedenstellend, und die Polymeren zeigen nach der Lagerung verbesserte Wirkungen in bezug auf die Schmutzauswaschbarkeit, verglichen mit dem Polymeren in "ungeschützten" Zusammensetzungen, in denen das Polymere leichter der Hydrolyse oder einem anderen Abbau ausgesetzt ist.

Auch in diesem Falle können die besonders bevorzugten SR-Polyester durch andere, ähnlich aufgebaute Polyester ersetzt werden, die ein anderes Molekulargewicht und/oder andere Molverhältnisse von Ethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat und/oder von Ethylenoxid zu dem Terephthalatanteil haben, wie z.B. die von Alkaril Chemicals Inc. im Handel befindlichen Produkte HS-15, 2056-35, 2056-36, 2056-38, 2056-39 und 2056-40, die ein niedrigeres Molekulargewicht haben und sich im hydrophil-hydrophoben Verhältnis unterscheiden. Auch in diesen Fällen werden akzeptable Lösungen des Polymeren in dem Waschmittel erhalten, aber die Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften dieser Waschmittelzusammensetzungen sowie deren Schmutztragvermögen und die Tragekomfort-Eigenschaften sind nicht so gut. Dies gilt auch normalerweise für Polyester, in denen das Molekulargewicht der Polyoxyethylen-Einheiten kleiner als 3000, z.B. 500 bis 700, ist: aber auch solche Materialien können eingesetzt werden und unter bestimmten Bedingungen und für bestimmte Stoffe und Verschmutzungsarten eine annehmbare, die Schmutzablösung fördernde Wirkung zeigen.

Änderungen hinsichtlich des nichtionogenen Tensids oder anderer, vorstehend erwähnter Bestandteile scheinen keine nachteiligen Einflüsse auf die schmutzablösenden Eigenschaften des Produktes zu haben. Die berichteten guten Ergebnisse werden auch erhalten, wenn die Mengenteile des Polyae-

ren in dem Spray und in dem Endprodukt geändert werden, wie in den Beispielen 1 bis 4.

#### Beispiel 11

5 78,7 Gewichtsteile der in Beispiel 1 beschriebenen Grund-  
kugeln (ohne einen Gehalt an nichtionogenem Tensid  
Parfüm, Enzympulver und SR-Polymerem) wurden bei einer  
Temperatur von etwa 50°C mit einer ebenfalls auf 50°C  
10 erwärmten Lösung aus 19,4 Gewichtsteilen eines nichtionoge-  
nem Tensids (Alfonic 1240-60C) und 2,9 Gewichtsteilen  
des SR-Polymeren in fester Form ohne einen Gehalt an  
oberflächenaktivem Dispersionsmittel und mit nicht mehr  
als 2 Gew.% Feuchtigkeit (z.B. Alkaril QCF) mit Hilfe  
15 einer Standardsprühvorrichtung besprüht (oder in anderer  
Weise gemischt). Das Besprühen erfolgte in kontinuierlicher  
Weise auf die sich bewegenden Oberflächen der Kugeln  
in der geeigneten Rotationstrommel. Die erhaltenen Produkte  
wurden, wie in Beispiel 9 beschrieben, geprüft. Die Ergeb-  
20 nisse waren auch nach Lagerung der Produkte zufriedenstel-  
lend.

25

30

35